

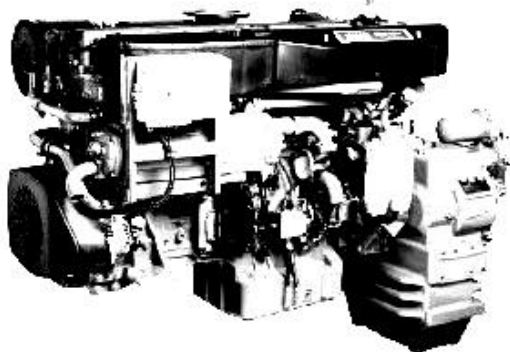
FACULTAT DE NÀUTICA DE BARCELONA



# INYECCIÓN DE HIDRÓGENO COMO POTENCIAL MEJORA DE LOS MOTORES ACTUALES.

---

PROYECTO DE FINAL DE CARRERA



AUTOR: Crístian Familiar Xaudaró

DIRECTOR DEL PROYECTO: Ignacio Echevarrieta Sazatornil

TITULACIÓN: Ingeniería Técnica Naval (Propulsión y Servicios del Buque)

Curso: 2010-2011

Cuatrimestre: Primavera

# SUMARIO

---

1. COMBUSTIBLES FÓSILES	Pág. 1
1.1. Carbón	Pág. 1
1.2. Petróleo	Pág. 2
1.2.1. Refinado del petróleo	Pág. 6
1.2.2. Reservas. El pico Hubbert.	Pág. 8
1.3. Gas Natural	Pág. 10
1.4. Efectos medioambientales de los comb. Fósiles	Pág. 12
1.4.1. Lluvia Ácida	Pág. 12
1.4.2. Calentamiento global.	Pág. 13
 2. HIDRÓGENO	Pág. 16
2.1. Propiedades	Pág. 16
2.2. Producción de hidrógeno	Pág. 18
2.2.1. Obtención mediante hidrocarburos.	Pág. 18
2.2.1.1. Reformado mediante vapor	Pág. 19
2.2.1.2. Gasificación del Carbón	Pág. 20
2.2.1.3. Pirólisis	Pág. 21
2.2.1.4. Procesos de oxidación parcial de hidrocarburos.	Pág. 21
2.2.1.5. Proceso de reformado autotérmico	Pág. 22
2.2.1.6. Procesos de Kvaerner y reformado mediante plasma	Pág. 22
2.2.2. Obtención a partir de agua	Pág. 22
2.2.2.1. Electrólisis	Pág. 22
2.2.2.2. Termólisis	Pág. 23
2.2.3. Obtención a partir de procesos biológicos.	Pág. 24
2.2.3.1. Producción fotobiológica	Pág. 24
2.2.3.1.1. Mediante hidrogenasas	Pág. 25
2.2.3.1.2. Mediante nitrogenasas	Pág. 25
2.2.3.2. Generación fermentativa	Pág. 26
2.2.3.3. Sistemas Mixtos	Pág. 27
2.2.4. Esquema Resumen procesos formación de hidrógeno.	Pág. 27
2.3. Almacenamiento del hidrógeno.	Pág. 28
2.3.1. Estado Gaseoso	Pág. 28
2.3.2. Estado Líquido	Pág. 29
2.3.3. Estado Sólido	Pág. 29
2.3.4. Eficiencias Volumétricas y másicas de las diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno.	Pág. 30
2.3.5. Almacenamiento a gran escala	Pág. 31
2.4. Transporte y distribución del hidrógeno.	Pág. 32
2.4.1. Fase Gaseosa	Pág. 32
2.4.2. Fase Líquida	Pág. 34

3. SISTEMA HIDRÓGENO-DIESEL COMO MEJORA DE LOS MOTORES EXISTENTES	Pág. 35
3.1. Concepto	Pág. 37
3.2. Obtención del hidrógeno para su uso en el motor.	Pág. 40
3.2.1. Energías renovables sensibles de ser usadas en procesos de electrólisis:	
Principios Básicos.	Pág. 40
3.2.1.1. Energía Solar	Pág. 40
3.2.1.2. Energía Eólica	Pág. 43
3.2.2. Electrólisis del agua asistida mediante e. renovables.	Pág. 45
3.2.2.1. Rendimientos de los sistemas electrolíticos actuales.	Pág. 49
3.2.3. Transporte de hidrógeno en tanques para su consumo en el motor.	Pág. 50
3.3. Métodos de introducción del hidrógeno en el motor	Pág. 52
3.3.1. Hydrogen enrichment (enriquecimiento con hidrógeno) o carburación.	Pág. 52
3.3.2. Sistema de inyección por conducto o en colector (Port/Manifold injection)	Pág. 53
3.3.3. Inyección directa	Pág. 54
3.4. Emisiones en los motores funcionando con hidrógeno en sistemas bi-fuel.	Pág. 56
3.4.1. Emisiones de humos e hidrocarburos	Pág. 56
3.4.2. Emisiones de CO y CO <sub>2</sub>	Pág. 59
3.4.3. Óxidos de Nitrógeno (NO <sub>x</sub> )	Pág. 60
3.5. Reducción de los Óxidos de Nitrógeno.	Pág. 61
3.5.1. Mediante reajuste de la centralita "ECU"	Pág. 61
3.5.2. Enriquecimiento de la mezcla mediante dietiléter.	Pág. 62
3.5.3. Exhaust gas recirculation	Pág. 64
3.5.4. Selective Catalytic Reduction (SCR)	Pág. 66
4. DISEÑO CONCEPTUAL DE UNA INSTALACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE HIDRÓGENO.	Pág. 70
4.1. Cálculos y supuestos previos.	Pág. 70
4.2. Generador o fuente de hidrógeno.	Pág. 72
4.3. Fuente de Alimentación para electrólisis.	Pág. 76
4.4. Tuberías, Juntas y Sellos, Elem. de control y Componentes de sobrepresión.	Pág. 78
4.5. Inyección del hidrógeno.	Pág. 81
4.6. Reducción de óxidos de nitrógeno.	Pág. 83
4.7. Otros dispositivos	Pág. 84
4.7.1. Sensor de Fugas	Pág. 84
4.7.2. Filtros	Pág. 85
4.7.3. "Flame Arresters"	Pág. 86
5. CONCLUSIONES	Pág. 89
6. REFERENCIAS	Pág. 91
7. ANEXOS	
7.1. Anexo 1: Circuito de alimentación de hidrógeno.	Pág. 96

# 1 COMBUSTIBLES FÓSILES

---

La mayor parte de la energía empleada actualmente en el mundo proviene de los combustibles fósiles. Se utilizan en el transporte, para generar electricidad, para calentar ambientes, etc.

Proceden de restos vegetales y otros organismos vivos (como plancton) que hace millones de años fueron sepultados por efecto de grandes cataclismos o fenómenos naturales y por la acción de los microorganismos, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura.

Existen distintos combustibles fósiles pero los más importantes por la gran dependencia de la sociedad a ellos son el carbón, el petróleo y el gas natural. De los tres, el principal es el petróleo, que mediante distintos procesos, puede proporcionar distintos productos.

## 1.1 CARBÓN

Se trata del primer combustible fósil usado por el hombre, y cuenta con abundantes reservas. Representa alrededor del 70% de las reservas energéticas mundiales de combustibles fósiles conocidas actualmente. Además, se trata de la fuente energética más utilizada en la producción de electricidad a nivel mundial. En España, sin embargo, la disponibilidad del carbón es limitada y su calidad es baja.

Es un combustible sólido, en forma de roca negra, con un alto contenido en carbono. Se obtiene principalmente de la explotación de yacimientos ricos en este material mediante minas, ya sea a cielo abierto o subterráneas.

Este carbón, llamado carbón mineral, procede de la transformación de grandes masas vegetales provenientes del llamado período Carbonífero. Estos vegetales enterrados sufrieron un proceso de fermentación en ausencia de oxígeno, debido a la acción conjunta de microorganismos, presión y temperatura adecuados. Con el paso del tiempo en estas condiciones, el carbón aumenta su contenido en carbono, lo cual incrementa la calidad y poder calorífico del mismo.

La principal ventaja del consumo de carbón es la obtención de una gran cantidad de energía de forma sencilla y cómoda. Además, como suele consumirse cerca de donde se explota, se ahorran costes de transporte y distribución.

Por otra parte, su extracción es peligrosa y al ser una fuente de energía no renovable, tenderá a agotarse, volviendo menos rentable su explotación. Además su combustión genera problemas ambientales como el efecto invernadero y la lluvia ácida.

En función de su antigüedad y poder calorífico el carbón mineral se puede clasificar en turba, lignito, hulla y antracita.

La Turba es el carbón más reciente. Tiene un porcentaje alto de humedad de hasta el 90%, bajo poder calorífico, comúnmente inferior a 8300 kJ/kg y poco carbono (menos de un 50%). Presenta un pH que oscila entre 3,5 i 8,5. Se debe secar antes de su uso y se encuentra en zonas pantanosas. Comúnmente se emplea en calefacción.

El Lignito es un carbón cuyo poder calorífico es menor a 29300 kJ/kg, con una concentración de carbono que oscila entre el 65% y el 75% y mucha humedad (30%). Se encuentra en minas a cielo abierto y por eso, su uso suele ser más rentable. Se emplea en centrales eléctricas.

La Hulla tiene alto poder calorífico, de más de 29500 kJ/kg y elevado porcentaje de carbono, de entre un 75 y un 85%. Se emplea tanto en centrales eléctricas y fundiciones de metales.

La Antracita es el carbón más antiguo, y de mayor calidad, pues tiene más de un 90%, hasta un 95% de carbono. Arde con mucha facilidad y tiene un alto poder calorífico que supera las 33500 kJ/kg.

Además de los carbones minerales obtenidos directamente de la naturaleza, existen los carbones artificiales. Estos carbones se obtienen mediante otros procesos industriales y los más importantes son el carbón de coque y el carbón vegetal.

El carbón de coque se obtiene a partir del carbón natural, concretamente de la hulla. Para su obtención se calienta este mineral en unos hornos especiales, en ausencia de aire, obteniendo así un carbón con mayor poder calorífico.

Por otro lado, el carbón vegetal se obtiene mediante el uso de la madera, calentándola hasta temperaturas que oscilan entre 400 y 700 °C, en ausencia de aire. El poder calorífico del carbón vegetal oscila entre 29.000 y 35.000 kJ/kg, y es muy superior al de la madera, que oscila entre 12.000 y 21.000 kJ/kg

## 1.2 PETRÓLEO

El petróleo es un combustible fósil natural constituido por una mezcla de compuestos orgánicos, llamados hidrocarburos. Su poder calorífico oscila entre las 37600 y 46000 kJ/kg.

Procede de la transformación, por acción de determinadas bacterias, de enormes masas de transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas que, depositados en grandes cantidades en fondos anóxicos de mares o zonas lacustres del pasado geológico, fueron posteriormente enterrados bajo pesadas capas de sedimentos que se encontraban en determinadas condiciones de presión y temperatura, produciendo una transformación química, llamada craqueo natural.

En condiciones normales es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,75 g/ml y 0,95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla.

El Petróleo se puede clasificar según los llamados crudos de referencia (Brent Blend, West Texas Intermediate, Tapis, Minas, Arabia Ligero, Aruba,...) o según su gravedad API.

La gravedad API, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, es una medida de densidad que describe el peso relativo del petróleo respecto al agua. Es usado para comparar densidades de fracciones extraídas de petróleo. Se mide con un instrumento llamado densímetro y no tiene unidades, aunque siempre se le coloca al número la denominación °API.

El valor de temperatura estándar de la medición es de 60 °F y la fórmula utilizada para su cálculo es:

$$\text{Gravedad API} = \left( \frac{141,5}{\text{Densidad relativa}} \right) - 131,5$$

En relación con su gravedad API, los crudos pueden ser ligeros, medianos, pesados y extrapesados.

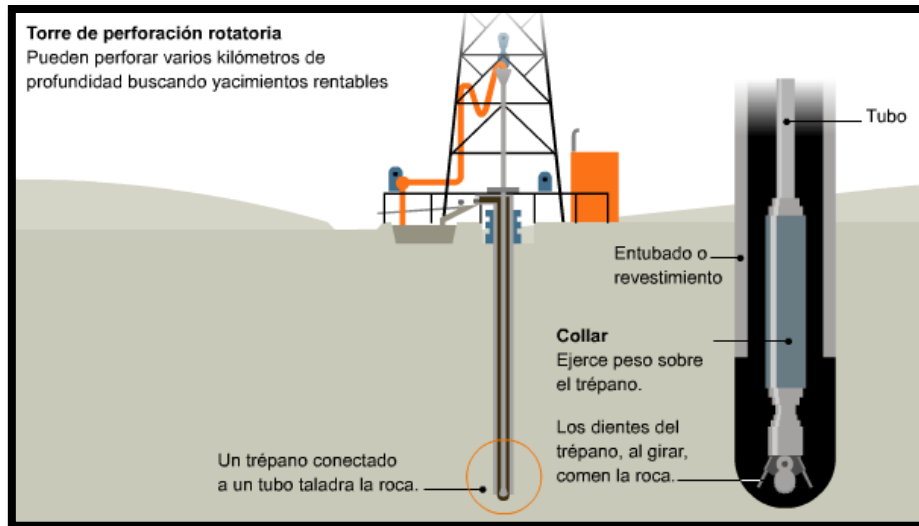
El petróleo se extrae mediante la perforación de un pozo sobre el yacimiento. Una vez elegidas las áreas con mayores probabilidades, se realizan las perforaciones, que a veces llegan a considerables profundidades, incluso a más de 6000 m, como es el caso de los Estados Unidos.

Dos son los sistemas comunes: a percusión, que es el más antiguo y casi en desuso y a rotación, que se utiliza en la mayoría de los casos.

El método de percusión utiliza un taladro pesado, unido a una barra maestra que aumenta su peso y mediante un sistema de balancín genera un movimiento alternativo de ascenso-descenso, accionado por un motor. Periódicamente se retira el taladro para extraer los materiales o detritos, con una herramienta llamada cuchara.

Por otro lado, en el método a rotación el taladro es hueco, y se atornilla a unos tubos de acero formando las barras de sondeo, que giran impulsadas por la llamada mesa rotativa, situada en la base de la torre y unida mediante unas transmisiones de cadena a los motores.

La mesa rotativa tiene en su centro un agujero por el cual se desliza una columna de perforación de la misma sección, que desciende conforme avanza el taladro.



En perforaciones submarinas, los equipos de perforación obtienen la fuerza necesaria del propio peso del tubo de perforación.

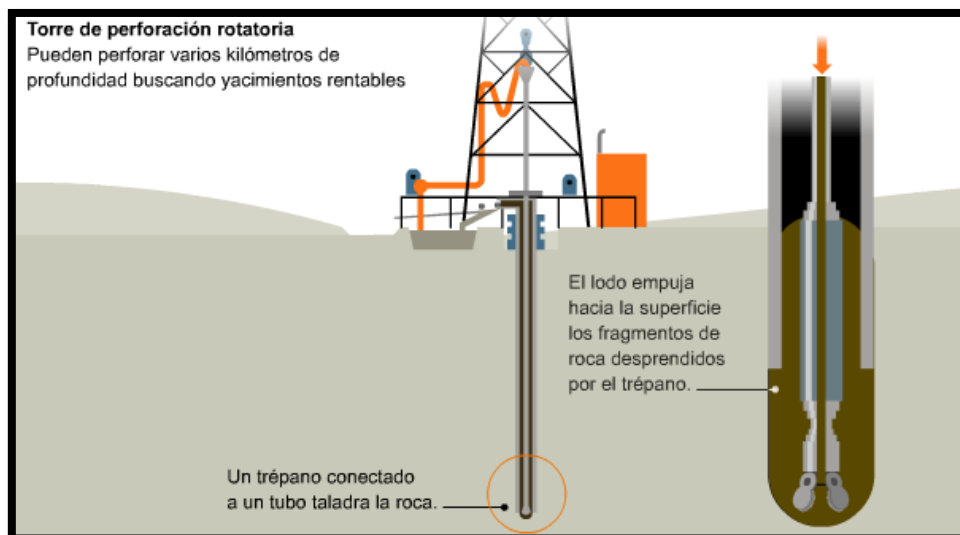
Una vez perforado el pozo y alcanzado el yacimiento petrolífero, se debe proceder a la extracción del mineral. La salida del petróleo puede llevarse a cabo mediante fuerzas de causa natural o mediante equipos.

Tres son las causas que pueden originar la salida natural. En primer lugar, la presión del agua subyacente, que al transmitirse al petróleo, lo obliga a subir. Es la más efectiva.

Otra de las presiones que puede ayudar a la salida es la presión del gas libre que cubre al petróleo, que se transmite a éste y lo impulsa en su ascenso.

Cuando no existe gas libre y el agua no tiene presión suficiente o tampoco existe, al disminuir la presión por la perforación del pozo, el gas disuelto en el petróleo se desprende y al expandirse lo hace surgir. Es la menos efectiva de las tres.

Si la extracción se lleva a cabo mediante equipos se puede lograr mediante métodos de inyección a presión de agua o lodo, gas o aire. O si no es el caso, mediante bombeo, que puede ser mediante bombeo mecánico, bombeo hidráulico o bombeo centrífugo.

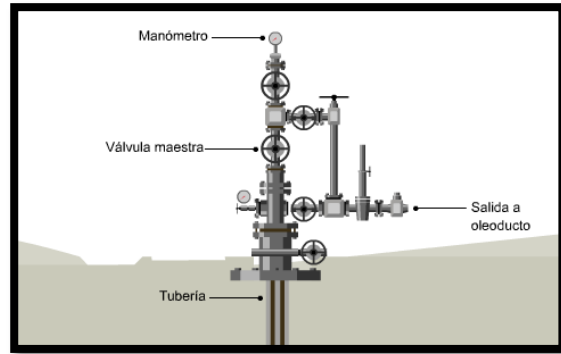


El bombeo mecánico consiste en bombas aspirantes de profundidad, accionadas por gatos de bombeo. Por lo general, se efectúa el bombeo simultáneo de una serie de pozos vecinos, conectando sus gatos de bombeo mediante largas varillas de acero, a un excéntrico que se hace girar en una estación central.

El Bombeo hidráulico consiste en inyectar petróleo a presión que regresa a la superficie bombeado.

Finalmente, el bombeo centrífugo usa bombas centrífugas de varias etapas, ubicadas cerca del fondo del pozo y accionadas por motores eléctricos controlados desde la superficie.

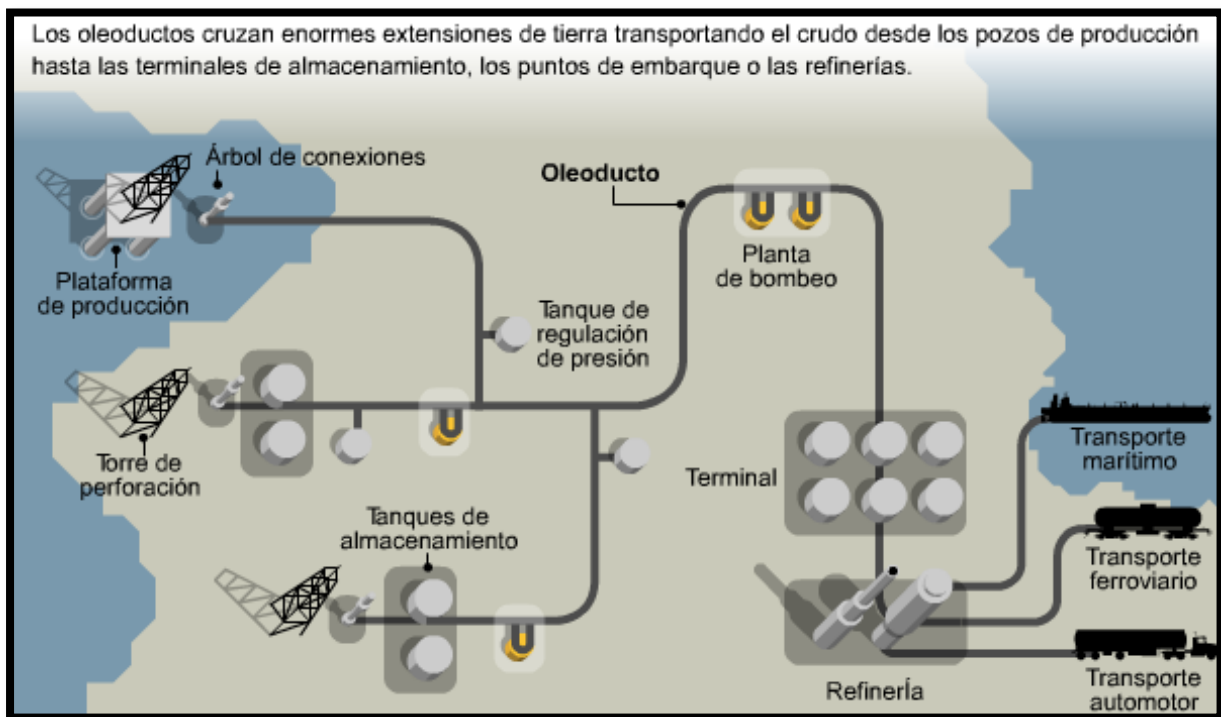
Una vez perforado el pozo se coloca sobre la boca del mismo un sistema de válvulas, llamado árbol de conexiones, donde irán conectados los oleoductos.



Una vez el petróleo es extraído de los pozos contiene impurezas, no pudiéndose procesar industrialmente haciendo necesaria una purificación de éste para separarlo del gas y del agua salada que lo acompañan.

Se suelen separar mediante densidades en unas baterías de tanques y simple reposo, decantándose posteriormente, o mediante separadoras centrífugas. Aún así, existen una gran cantidad de métodos químicos, térmicos o eléctricos para dicha separación.

Una vez purificado el mineral liquido, se envía a los tanques de almacenaje para su posterior envío a las destilerías o refinerías mediante oleoductos u otros medios de transporte.





### 1.2.1 REFINADO DEL PETRÓLEO

El petróleo crudo carece de utilidad. Sus componentes deben separarse en un proceso denominado refino.

Existen dos procedimientos para llevar a cabo este proceso de refinamiento. El “cracking” o craqueo catalítico y la destilación fraccionada.

El cracking es un proceso térmico o catalítico usado para descomponer los hidrocarburos que constituyen las fracciones pesadas del petróleo transformándolas en otras más ligeras con el fin de incrementar su utilidad.

Además, se usa la destilación fraccionada, en unas instalaciones llamadas torres de destilación o torre de fraccionamiento. Este procedimiento calienta el petróleo permitiendo la separación del crudo en distintas fracciones, por orden de volatilidad, sometiéndolo a unas temperaturas de unos 350°C aproximadamente, y una posterior condensación.

Del refino del petróleo se obtienen las siguientes fracciones, entre otras, también mostradas en el diagrama. En la zona más alta de la torre se recogen los hidrocarburos más volátiles y ligeros y en la más baja los más pesados:

- Gases: metano, etano y gases licuados del petróleo (propano y butano)
- Nafta, ligroína o éter de petróleo
- Gasolina
- Queroseno
- Gasóleo (ligero y pesado)
- Fuelóleo
- Aceites lubricantes
- Asfalto
- Alquitrán

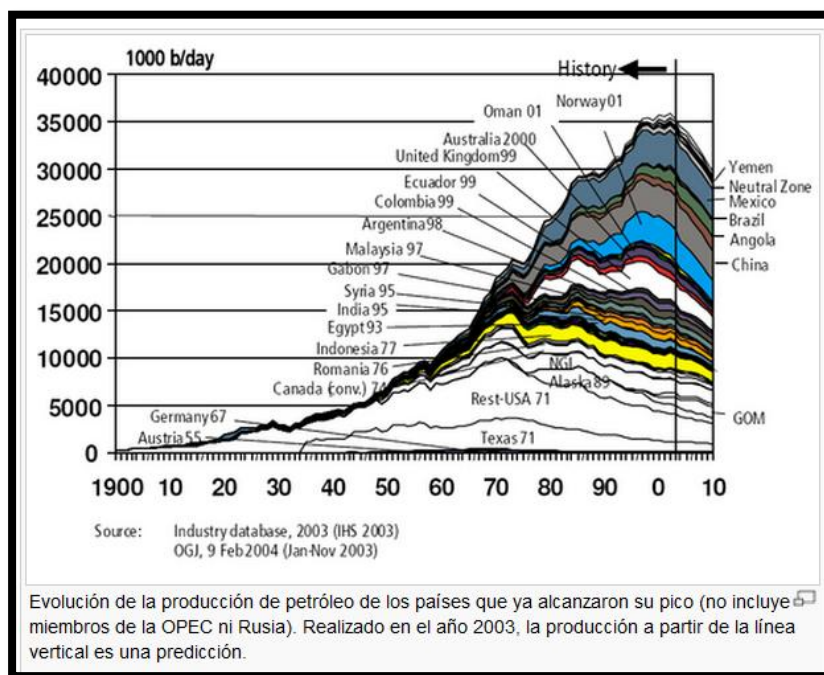


Entre las desventajas a destacar del petróleo, las principales son las derivadas de ser una fuente no renovable y combustible, y como consecuencia de lo anterior sus reservas disminuyen constantemente aumentando su precio y su manipulación es peligrosa, a causa de su inflamabilidad.

Además, el petróleo contribuye mucho a problemas medioambientales como por ejemplo el efecto invernadero y la lluvia ácida.

### 1.2.2 RESERVAS DE PETROLEO Y CONSUMO. EL PICO DE HUBBERT.

La teoría del pico de Hubbert, también conocida como cenit del petróleo, petróleo pico o agotamiento del petróleo, es una influyente teoría acerca de la tasa de agotamiento a largo plazo del petróleo, así como de otros combustibles fósiles. Predice que la producción mundial de petróleo llegará a su cenit y después declinará tan rápido como creció, resaltando el hecho de que el factor limitador de la extracción de petróleo es la energía requerida y no su coste económico.



La teoría debe su nombre al geofísico M. King Hubbert, quien predijo correctamente el pico de la producción estadounidense con quince años de antelación.

Esta teoría es ampliamente aceptada entre la comunidad científica y la industria petrolera. El debate no se centra en si existirá un pico del petróleo sino en cuándo ocurrirá, ya que es evidente que el petróleo es un recurso finito y no renovable en escalas cortas de tiempo por lo que en un momento u otro se llegará al límite de

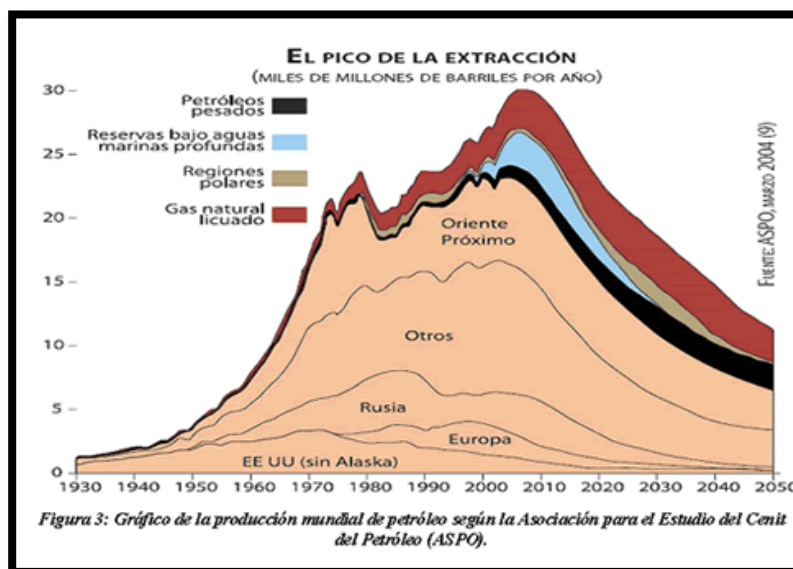
extracción. Esto depende de los posibles descubrimientos de nuevas reservas, el aumento de eficiencia de los yacimientos actuales, extracción profunda o la explotación de nuevas formas de petróleo no convencionales.

El año exacto del pico todavía no ha sido establecido con precisión, si bien La Agencia Internacional de la Energía (AIE) hizo público en noviembre de 2010, que la producción de petróleo crudo llegó a su pico máximo en 2006. Basándose en los datos actuales de producción, la Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y el Gas (ASPO en inglés), considera que el pico del petróleo ocurrirá en 2010, siendo el del gas natural algunos años posterior. Por el contrario, las estimaciones de los más optimistas arrojan reservas para al menos 100 años más.

La llegada del pico del petróleo provocaría una escasez de dicho recurso. Pero esta escasez sería diferente a todas las sucedidas en el pasado ya que sus causas serían muy distintas. Los anteriores períodos de escasez tuvieron más que ver con razones políticas que con problemas reales en la extracción de los recursos.

Esta vez, en cambio, el motivo fundamental será la falta de crudo suficiente para abastecer a toda la demanda. Los efectos y la gravedad de dicha escasez dependerán de lo rápido que decrezca la producción y de si se adoptaron medidas preventivas para adaptar la sociedad al uso de energías alternativas. Pero puede que esas alternativas ni siquiera lleguen a tiempo.

En ese caso todos los productos y servicios que requieran el uso de petróleo escasearán disminuyendo el nivel de vida de todos los países. Los escenarios futuros van desde el colapso de la sociedad industrializada hasta los que afirman que la economía de mercado o las nuevas tecnologías resolverán el problema.

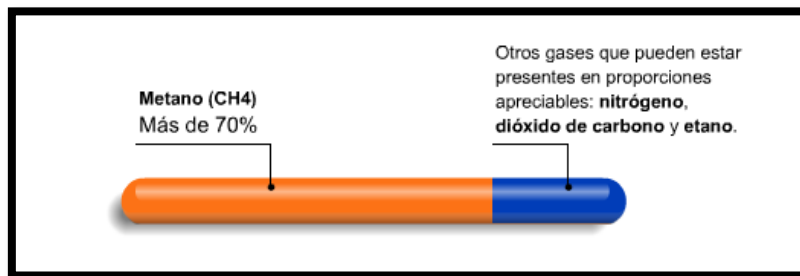


### 1.3 GAS NATURAL

El gas natural, al igual que el petróleo se obtiene en los yacimientos. Este gas consiste en una mezcla de gases que se encuentra almacenada en el interior de la tierra, ya sea aisladamente (gas seco) o con petróleo en el mismo yacimiento (gas húmedo). Debido a su densidad menor que la del petróleo, en los yacimientos se encuentra por encima del petróleo.

Su origen es muy similar al del petróleo, a partir de la degradación del plancton y otros organismos comprimidos durante millones de años debajo de capas de sedimentos. A lo largo de todos esos años, la presión y el calor generado por dichos sedimentos generaron la transformación de esos organismos en gas natural.

El gas natural se compone principalmente de metano (en un 70%), mezclado con otros hidrocarburos ligeros, como etano, propano y butano. Su poder calorífico es de unos 46000 kJ/m<sup>3</sup>

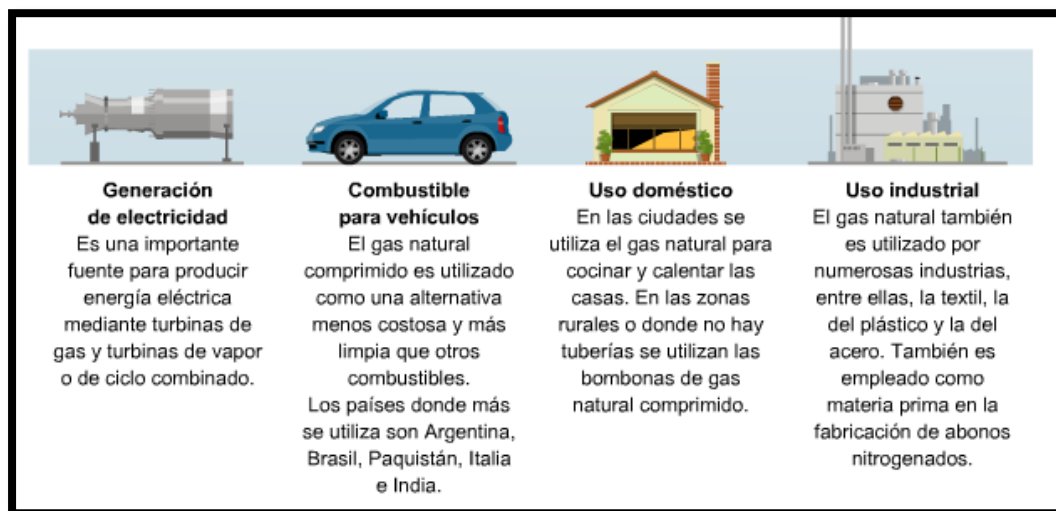


El proceso de extracción del gas también es similar al del petróleo. Se usan torres perforadoras que llegan hasta los estratos donde están ubicados los yacimientos para extraer el gas. Entonces se elimina el agua y alguna impureza que pueda tener y se transporta mediante gaseoductos a alta presión (la presión la proporcionan las estaciones de bombeo) para su consumo directo.

O bien, si no es posible ese consumo directo se lleva a cabo un proceso de licuefacción que convierte el gas en líquido enfriándolo hasta temperaturas criogénicas de unos -161°C. Y se transporta mediante buques cisterna de doble casco (gaseros).

Una vez transportado en forma líquida, este debe ser transformado nuevamente gas en las plantas de regasificación y almacenado para su posterior consumo.

Por último, el gas entra en las redes de distribución y es transportado por gasoductos convencionales hasta los centros de consumo. Donde se emplea como combustible en centrales térmicas, para obtener gasolina y como combustible doméstico e industrial.



El gas natural es el combustible fósil con menor impacto ambiental, tanto en la etapa de extracción, elaboración y transporte, como en la fase de utilización. Se emplea directamente desde la naturaleza, por lo que prácticamente no necesita procesado como ocurre con los demás combustibles con el significativo impacto sobre el medio ambiente.

## **1.4 EFECTOS MEDIOAMBIENTALES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.**

Entre los efectos producidos por el uso de los combustibles fósiles a gran escala, las más importantes y de más seriedad para el medio ambiente son la lluvia ácida y el calentamiento global. Además, existen otros problemas relacionados con la extracción o el transporte de estos combustibles, como por ejemplo la contaminación del suelo o los vertidos de petróleo.

### **1.4.1 LLUVIA ÁCIDA**

El concepto de lluvia ácida fue acuñado en 1852 por el químico británico Robert Angus Smith, aunque pasó más de un siglo hasta que se reconoció su incidencia a nivel mundial. Fue gracias a un estudio del gobierno sueco, presentado en 1972 en la Conferencia de Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano, en el que se constataba que los ecosistemas del país nórdico sufrían este fenómeno, provocado por los residuos de las instalaciones industriales, en especial los provenientes de las centrales térmicas británicas.

Este fenómeno se ha convertido en uno de los iconos de la degradación del medio ambiente provocada por la industrialización. Se produce cuando el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) reaccionan con el oxígeno atmosférico y se disuelven en el agua de lluvia, formando los ácidos sulfúrico y nítrico.

El viento puede provocar que estos corrosivos elementos recorran miles de kilómetros antes de precipitarse en forma de lluvia, rocío, granizo, nieve o niebla, e incluso en forma de gases y partículas ácidas, lo que se conoce como "deposición seca".

Aunque la naturaleza también genera estos gases, por ejemplo a partir del magma volcánico, los principales responsables de este problema medioambiental son las emisiones causadas por los medios de transporte, las centrales térmicas que queman combustibles fósiles, las plantas industriales y el amoníaco del estiércol de las explotaciones ganaderas intensivas.

Los efectos nocivos que la lluvia ácida ocasiona sobre las áreas naturales son muy diversos y dependen del tipo de ecosistemas; así por ejemplo, en ríos y lagos, éste fenómeno ha provocado una acidificación de sus aguas, dañando a plantas y animales que las habitan, y en casos extremos, se produce una aniquilación completa de especies sensibles a la acidez del agua.

En los ecosistemas terrestres, los daños ocasionados por la lluvia ácida, afectan principalmente a las plantas, ocasionando en algunas especies sensibles, lesiones y caída de las hojas, sin embargo, usualmente la lluvia ácida no acaba con la vegetación directamente sino que actúa de manera gradual, haciendo más lento su crecimiento y favoreciendo el ataque de plagas y enfermedades.

Además la lluvia ácida empobrece los suelos, tanto de bosques, como de zonas de cultivo, ya que a su paso por éstos, lava los nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas, al tiempo que libera elementos tóxicos, como el aluminio y el magnesio, que se acumulan en sus tejidos y acaba con microorganismos útiles en los procesos de formación, descomposición y nutrición del suelo.

Aunque no se han demostrado efectos directos nocivos en los seres humanos los riesgos potenciales a la salud se encuentran más bien en los contaminantes precursores de la lluvia ácida, es decir, en los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de azufre (SO<sub>x</sub>), ya que estudios realizados en otros países han mostrado que exposiciones continuas a estos contaminantes pueden provocar y agravar enfermedades respiratorias y del corazón.

Sin embargo, la lluvia ácida puede tener efectos indirectos sobre la salud, ya que las aguas acidificadas pueden disolver metales y sustancias tóxicas de los suelos, rocas, conductos y tuberías y posteriormente transportarlos hacia los sistemas de agua potable.

Por otro lado, la lluvia ácida puede solucionarse por medio de varias medidas:

Mediante la utilización de técnicas de neutralización de la acidez de las aguas, como el agregado de sustancias que actúen de base o la ubicación de filtros. No obstante, se trata de técnicas caras que sólo pueden servir para solucionar el problema a corto plazo.

Otra medida es la disminución de la emisión de los gases nocivos. En definitiva, se trataría de cortar el problema de raíz, reduciendo el uso del petróleo, el gas y el carbón y apostando por las energías renovables en la industria y el transporte.

Finalmente, si se produce una mejora de las tecnologías. Consiguiendo el uso más eficiente y racional de la energía, así como la aplicación de mejores sistemas de limpieza de los gases desprendidos, contribuiría también a reducir el problema.

#### **1.4.2 CALENTAMIENTO GLOBAL.**

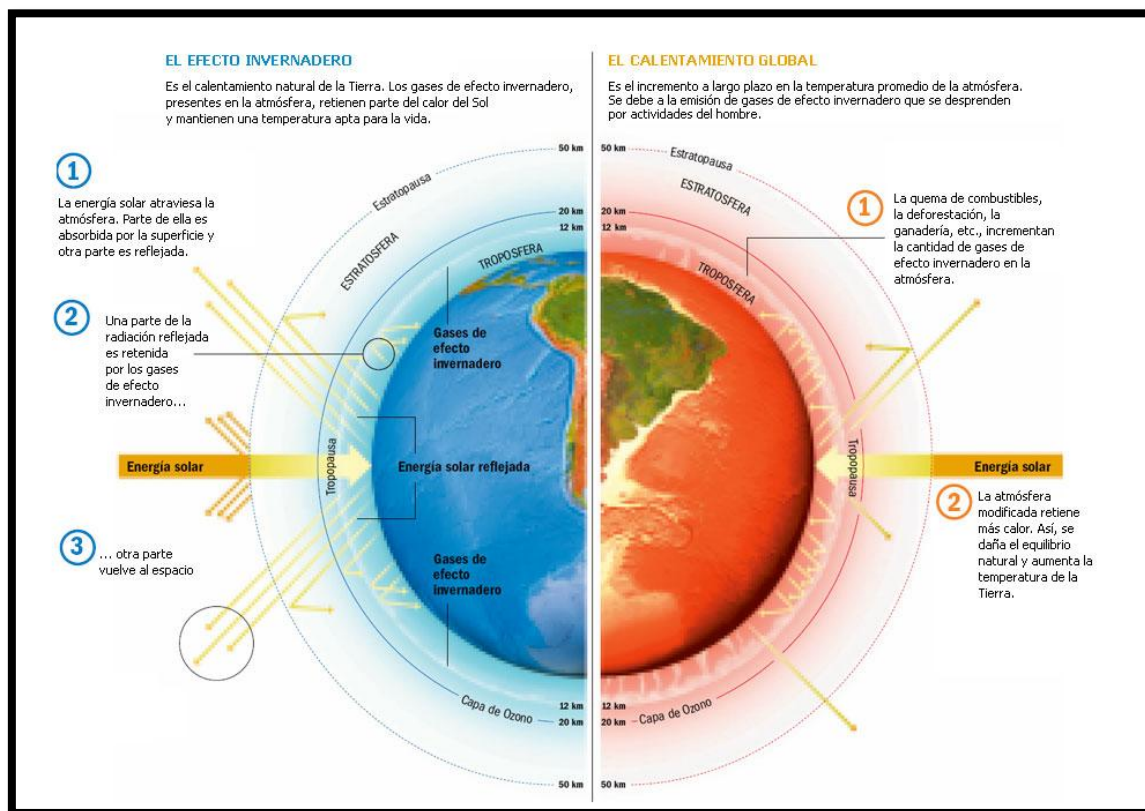
Actividades humanas comunes, como la quema de combustibles fósiles -carbón, petróleo y gas- y la destrucción de bosques, se han convertido en las principales causas de la emisión a la atmósfera de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el gas más peligroso, no debido al ataque en sí a la atmósfera sino en la gran cantidad de este gas que existe, en la generación del efecto invernadero.

Según los especialistas, la producción energética provoca además, a nivel mundial, el mayor consumo de combustibles fósiles; claro está que con diferencias importantes entre unos países y otros.

Asimismo, las últimas mediciones reflejan que más del 90% del dióxido de carbono presente en la atmósfera procede de Europa y USA.



El calentamiento global está asociado a un cambio climático que puede tener causa antropogénica o no. El principal efecto que causa el calentamiento global es el efecto invernadero, fenómeno que se refiere a la absorción —por ciertos gases atmosféricos; principalmente  $\text{CO}_2$ — de parte de la energía que el suelo emite, como consecuencia de haber sido calentado por la radiación solar.



El efecto invernadero natural que estabiliza el clima de la Tierra no es cuestión que se incluya en el debate sobre el calentamiento global. Sin este efecto invernadero natural las temperaturas caerían aproximadamente en unos  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; con tal cambio, los océanos podrían congelarse y la vida, tal como la conocemos, sería imposible.

Para que este efecto se produzca, son necesarios estos gases de efecto invernadero, pero en proporciones adecuadas. Lo que preocupa a los climatólogos es que una elevación de esa proporción producirá un aumento de la temperatura debido al calor atrapado en la baja atmósfera.

Los efectos de este calentamiento son diversos. Se ha estimado que El calentamiento global ha ocasionado un aumento en la temperatura promedio de la superficie de la Tierra. A causa de la fusión de porciones del hielo polar, el nivel del mar sufrió un crecimiento de 10-20 centímetros durante el pasado siglo, y se estima que continuará aumentando.

La magnitud y frecuencia de las lluvias también ha aumentado debido a un incremento en la evaporación de los cuerpos de agua superficiales ocasionado por el aumento en temperatura.

Los científicos estiman que la temperatura promedio continuará incrementando. Este incremento en la evaporación de agua conllevará en un aumento en la intensidad y frecuencia de los huracanes y tormentas. Además, esto causará que la humedad del suelo se reduzca debido al alto índice de evaporación.

Debido a esta evaporación de agua, los suelos se volverán más secos y perderán nutrientes con mayor facilidad. Esto cambiará las características del suelo, haciendo necesario que los agricultores se ajusten a las nuevas condiciones.

Un aumento en la temperatura de la superficie de la Tierra traerá como consecuencia un aumento en las enfermedades respiratorias y cardiovasculares, las enfermedades infecciosas causadas por mosquitos y plagas tropicales, y deshidratación debida al calor

A pesar del incremento de la magnitud y frecuencia de las lluvias, el nivel de agua en los lagos y ríos disminuirá debido a la evaporación adicional causada por el aumento en la temperatura.

Algunos ríos de flujo permanente podrían secarse durante algunas épocas del año, y ríos cuyas aguas se utilizan para la generación de energía eléctrica sufrirían una reducción en su productividad

Debido a los cambios climáticos y a los cambios en los ecosistemas terrestres, la vegetación característica de cada región se verá afectada. Los bosques de pinos se desplazarán hacia latitudes más altas, la vegetación tropical se extenderá sobre una franja más ancha de la superficie terrestre, y la flora típica de la tundra y la taiga ocupará un área más reducida.

Como consecuencia, al alterarse la vegetación característica de muchas reservas naturales, creadas para proteger el hábitat de especies amenazadas, estas reservas podrían dejar de ser el hábitat ideal para las mismas, ocasionando su extinción.

De igual manera, al ocurrir el proceso de desertificación en algunas áreas también se destruirá el hábitat de muchas especies.

En cuanto a los hábitats acuáticos, al aumentar la temperatura del agua superficial, la concentración de oxígeno disuelto presente en los mismos se reducirá. Esto hará que algunas de las especies acuáticas no puedan sobrevivir bajo esas condiciones, causando su eliminación en dichos ecosistemas.

## 2. HIDRÓGENO

A diferencia de los hidrocarburos actuales, condenados a terminarse, el hidrógeno se encuentra combinado con otros elementos de todo el planeta, siendo así el elemento más básico y más fácil de encontrar en el universo. Se trata de un gas constituido por moléculas con dos átomos de hidrógeno.

Fue descubierto por Cavendish en 1766 más tarde, en 1781 descubrió que era un gas combustible que al arder formaba agua. Este descubrimiento le indujo a bautizarlo con el nombre de hidrógeno, que significa “generador de agua”.

En definitiva, este gas es el componente esencial del Sol y las estrellas. Aunque es preciso observar que aún tratándose del elemento más abundante de la naturaleza, raras veces se encuentra de manera libre debido a su facilidad para combinarse.

Así pues, se deberá considerar al hidrogeno como un vector energético ya que no puede explotarse directamente como el petróleo o el carbón, sino que ha de generarse mediante otros componentes químicos, convirtiéndose en un portador de energía secundario.

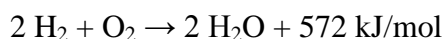
### 2.1 PROPIEDADES

El hidrógeno ( $H_2$ ) es un gas incoloro, inodoro e insípido que es 14,4 veces más ligero que el aire. Su masa atómica i molecular son 1,007940 kg/kmol y 2,01588kg/kmol respectivamente.

Se encuentra a en estado gaseoso a 25°C y 1 atm (101,325 kPa) y su temperatura de fusión es de -259,2 °C. La temperatura de ebullición de esta substancia es de -252,77°C.

La constante específica del gas (que equivale a la constante universal de los gases entre el peso molecular del hidrógeno) es  $R' = R/M_{H_2} = 8314/2,01588 = 4124,3 \text{ J / (kgK)}$  y su constante de difusión (D) 0,61 cm<sup>2</sup>/s.

El hidrógeno gaseoso es muy inflamable y arde en concentraciones muy bajas en aire (4% de  $H_2$ ). La entalpía de combustión del hidrógeno es – 286 kJ/mol, y la reacción de combustión es la siguiente:



Cuando se mezcla con oxígeno en un amplio rango de proporciones el hidrógeno explota. En el aire, el hidrógeno arde violentamente. Las llamas de oxígeno e hidrógeno puro son casi invisibles al ojo humano, como se constata al ver lo tenues que son las llamas de los motores principales de las lanzaderas espaciales (en contraposición a lo

fácilmente visibles que son las llamas de los cohetes impulsores de las lanzaderas). Por este motivo, es difícil detectar visualmente si un escape de hidrógeno está ardiendo.

Otra característica de los fuegos alimentados por hidrógeno es que las llamas tienden a ascender rápidamente con el gas a través del aire causando menos daños que los fuegos alimentados por hidrocarburos. Por ejemplo, dos tercios de los pasajeros del dirigible Hindenburg (que sufrió un accidente el 1937) sobrevivieron al incendio, y muchas de las muertes que se produjeron fueron por caídas al vacío y por la combustión de gasolina.

En estado líquido, el hidrógeno también es incoloro, excepto en capas gruesas que tiene un aspecto azul pálido, y tiene una densidad relativa de 0,070. Si se deja evaporar rápidamente bajo poca presión se congela transformándose en un sólido incoloro.

El hidrógeno suele producirse como una mezcla de dos distribuciones nucleares diferentes, ortohidrógeno (los núcleos giran en paralelo) y parahidrógeno (los núcleos no giran en paralelo).

El hidrógeno ordinario, llamado deuterio, suele estar compuesto de unas tres cuartas partes de ortohidrógeno y una cuarta parte de parahidrógeno. Los puntos de ebullición y fusión de ambas formas difieren ligeramente de los del hidrógeno ordinario.

Además del deuterio ( $H_2$ ), el hidrógeno de uso común, existen dos isotopos más del hidrógeno, el protio y el tritio.

Constantes físicas	$H_2$	$D_2$	$T_2$
Masa atómica (uma)	1,0078 (H)	2,0141 (D)	3,0160 (T)
Punto de ebullición (K)	20,6	23,9	25,2
Longitud de enlace (Å)	0,7414	0,7414	0,7414
Energía de enlace (kJ·mol <sup>-1</sup> )*	435,5	443,4	446,9
Calor latente de fusión (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0,117	0,197	0,250
Presión de vapor (mm Hg)	54	5,8	
* medida a -259.1 °C			

El primero, llamado protio ( $H_1$ ), es el isótopo más común con una abundancia de más del 99,98% en la esfera terrestre. El núcleo de este isótopo está formado por un solo protón y es el único isótopo estable que no posee neutrones.

El tritio ( $H_3$ ) contiene un protón y dos neutrones en su núcleo, siendo altamente radiactivo y poseyendo un periodo de semidesintegración de más de 12 años.

Pequeñas cantidades de tritio se encuentran en la naturaleza por efecto de la interacción de los rayos cósmicos con los gases atmosféricos, aunque también ha sido liberado tritio por la realización de pruebas de armamento nuclear.

El tritio se usa en reacciones de fusión nuclear, como trazador en geoquímica isotópica, y en dispositivos luminosos auto-alimentados. Además, en el pasado se utilizaba tritio como radiomarcador en experimentos químicos y biológicos aunque actualmente está cayendo en desuso.

## 2.2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

Como ya se ha mencionado repetidamente con anterioridad, el hidrógeno debe obtenerse mediante la separación de los elementos de otras sustancias existentes en la naturaleza.

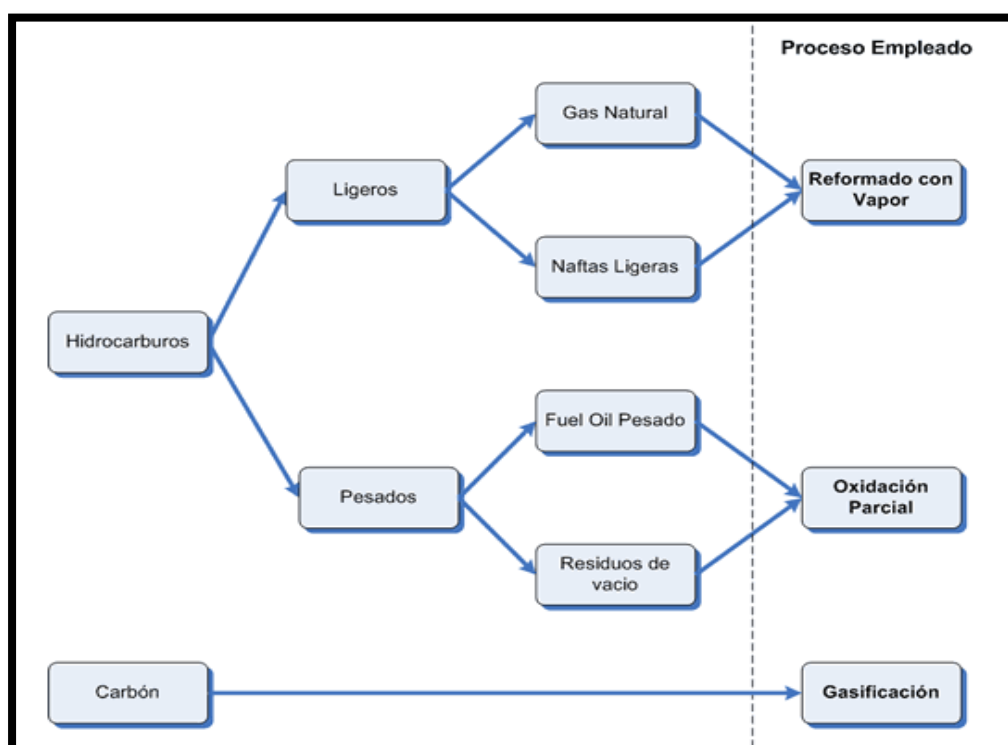
Así pues, se podrá obtener hidrógeno a partir de :

- Hidrocarburos.
- Agua.
- Procesos biológicos.

En la actualidad, del hidrógeno producido se destina el 72% a la industria química, el 9% a la electrónica, el 8% a la aeroespacial, el 3% a la metalúrgica y el resto a otras.

### 2.2.1 OBTENCION MEDIANTE HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados únicamente por átomos de carbono e hidrógeno. La estructura molecular consiste en un armazón de átomos de carbono a los que se unen los átomos de hidrógeno. Las cadenas de átomos de carbono pueden ser lineales o ramificadas y abiertas o cerradas.

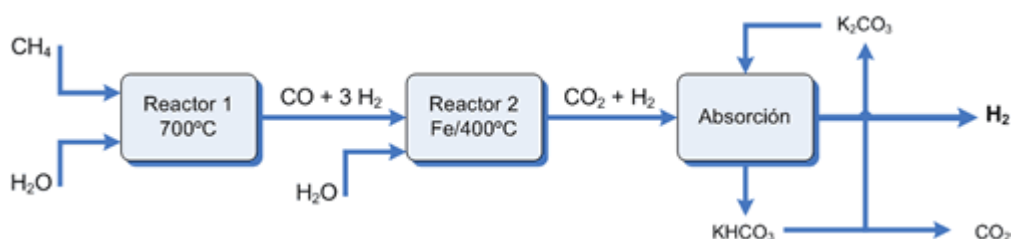


El 96% del hidrógeno producido se obtiene de combustibles fósiles, principalmente a partir del reformado por vapor del gas natural. Además, el 95% de la producción de hidrógeno es cautiva, es decir, lo produce la misma instalación que lo va a consumir, sin necesidad de red de distribución a usuarios finales.

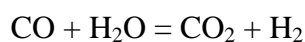
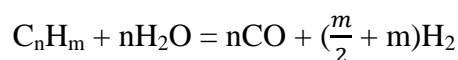
Evidentemente, si se pretende que el hidrógeno acabe siendo el soporte futuro del desarrollo es preciso que el escenario actual de producción y distribución cambie considerablemente.

### 2.2.1.1 REFORMADO MEDIANTE VAPOR

Se llama proceso de reformado a la reacción catalítica de una mezcla de vapor de agua e hidrocarburos a una temperatura más o menos alta para formar hidrógeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono.



Las reacciones básicas y más usadas industrialmente son:



Para el procedimiento de reformado mediante vapor los combustibles que mejor responden a la reacción son los hidrocarburos ligeros, entre ellos el gas natural, el propano y el butano. También puede usarse nafta con el empleo de un catalizador adecuado.

El uso de estos hidrocarburos ligeros es debido a que el procedimiento debe llevarse a cabo con el combustible en estado gaseoso y libre de impurezas que pudieran desactivar los catalizadores, por ejemplo el azufre.

Así pues, en primer lugar se realizará una purificación de la materia base, mediante un proceso de desulfurizado.

Seguidamente, se produce una primera reacción en hornos tubulares a una temperatura de 800- 900°C y una presión de 20- 25 bar, de donde se obtiene un gas rico en dióxido de carbono e hidrógeno, y en menor cantidad monóxido de carbono. Dicha reacción es endotérmica.

A continuación de la primera reacción, se elimina el monóxido de carbono por medio de reacciones de cambio de alta a baja temperatura a 400 y 200 °C respectivamente y se produce una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub> , CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y un poco de CO y CH<sub>4</sub>.

Esta segunda reacción es exotérmica pero no puede aportar energía suficiente que requiere la primera, así que se usa metano como reactivo y combustible para aportar la energía que falta.

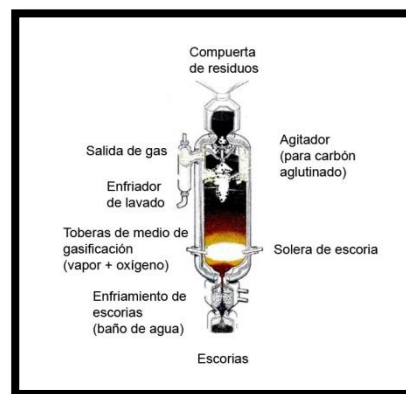
Finalmente, este gas resultante rico en hidrógeno se separa del agua mediante condensación y se purifica mediante un sistema de membranas separadoras, llamado PSA “Pressure Swing Adsorption”, de donde sale un hidrógeno puro al 99,99%, cuyo contenido energético es mayor al del hidrocarburo del cual procede.

Como catalizadores se utiliza níquel para la reformación vapor-hidrocarburo y óxido de hierro para la reacción del CO.

### 2.2.1.2 GASIFICACIÓN DEL CARBÓN

La gasificación del carbón es el proceso que se usa para producir un gas a partir del carbón, un llamado gas de síntesis (formado por una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, entre otros), a partir del carbón sólido.

El proceso de gasificación consiste en la inyección del carbón con oxígeno y vapor de agua en una instalación llamada gasificador, con cierta una temperatura de 700 y 1500°C. Si el carbón es calentado mediante fuentes de calor externas el proceso se llama “gasificación alotérmica” y si se calienta simplemente mediante la reacción exotérmica de la reacción química se denomina “gasificación autotérmica”.



El proceso que se produce en el gasificador es esencialmente una combustión con defecto de aire (10% a 50% estequiométrico). Durante las reacciones mencionadas, el oxígeno y las moléculas de agua oxidan el carbón y producen una mezcla gaseosa de dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno molecular (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). El producto final es “syngas”, que en la mayoría de los casos es refinado aún más para obtener una mayor cantidad de hidrógeno puro.

El proceso para la obtención de hidrógeno mediante este gas de síntesis es el reformado mediante vapor de agua convencional.

Precisamente la gasificación de carbón con captura de CO<sub>2</sub> es una de las técnicas que despiertan mayor interés, tanto en la Unión Europea como en Estados Unidos, debido a que el recurso se halla muy repartido y a que cuando se integra esta técnica en ciclo combinado (GICC) se pueden producir de manera simultánea hidrógeno y electricidad, derivando la producción hacia el vector energético que más interese. En la imagen se aprecia el esquema de esta técnica.



### 2.2.1.3 PIRÓLISIS

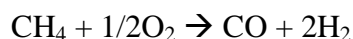
La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la adición de calor en ausencia de oxígeno.

El proceso requiere temperaturas de 1200°C para el carbón y unos 450°C para la biomasa. La producción del hidrógeno se produce a partir de un gas de síntesis (syngas) como el del proceso de gasificación constituido por CO y H<sub>2</sub>.

Dicho proceso es aplicable también a residuos sólidos urbanos, obteniéndose hidrocarburos líquidos que una vez reformados producen hidrógeno.

### 2.2.1.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN PARCIAL DE LOS HIDROCARBUROS.

Este proceso se denomina POX y consiste en oxidar el CH<sub>4</sub> de manera parcial (sin que se oxide en su totalidad), siguiendo la reacción:



La principal ventaja de este procedimiento es su compatibilidad con hidrocarburos líquidos, como diesel y fuel oil.

Existen dos tipos de oxidación parcial, la oxidación parcial térmica (TPOX) y la oxidación parcial catalítica (CPOX).

Las reacciones TPOX son dependientes de la proporción aire-combustible, y se lleva a cabo a unas temperaturas de 1200°C o superiores. Mientras que las CPOX se usa un catalizador que reduce la temperatura requerida alrededor de los 800-900 °C.

La elección de una u otra técnica depende de los contenidos de azufre que contiene el combustible a usar. CPOX se puede usar si el contenido de azufre es inferior a las 50 ppm.

Si el contenido en azufre es mayor, éste contaminaría el catalizador, así que se usará el procedimiento térmico (TPOX) para los combustibles ricos en azufre.

Dicha reacción se lleva a cabo con una eficiencia de alrededor del 70%. La presencia del CO no es conveniente, así que se oxida para convertirlo en CO<sub>2</sub> o tratándolo con vapor de agua para generar más hidrógeno. Dado que la reacción es exotérmica no hacen falta quemadores para mantenerla.

Se trata de un procedimiento adecuado para obtener hidrógeno en vehículos equipados con una pila de combustión. Sólo se necesita un depósito o tanque con gas natural. El inconveniente añadido, es que para dicha pila, el hidrógeno ha de ser bastante puro.



### 2.2.1.5 PROCESO DE REFORMADO AUTOTÉRMICO.

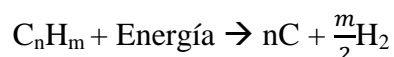
Este proceso se trata de una combinación del reformado mediante vapor de agua (SMR) y el proceso de oxidación parcial (POX). Se lleva a cabo en grandes unidades centralizadas aunque recientemente se ha logrado en equipos pequeños.

La eficiencia del reformado autotérmico (ATR) es similar a la del POX.

### 2.2.1.6 PROCESO KVAENER Y REFORMADO MEDIANTE PLASMA

El proceso Kvaerner es un método de reformado desarrollado en 1994 por la empresa noruega Kvaerner Engineering para la producción de hidrógeno mediante hidrocarburos como metano, gas natural y biogás.

El proceso para el separado de los hidrocarburos en sus componentes consiste en un quemador de plasma (arco eléctrico) a unos 1600°C produciendo la siguiente reacción:



La mayor ventaja de este sistema sobre los otros métodos de reformado es que el gas natural se convierte en carbón e hidrógeno puros al 100% de una manera energéticamente eficiente.

Por otro lado, el reformado mediante plasma es una variación del método anterior desarrollada en el año 2009. En este caso se substituye el quemador de plasma por un convertidor de plasma.

## 2.2.2 A PARTIR DEL AGUA

### 2.2.2.1 ELECTRÓLISIS

La electrólisis del agua es uno de los procedimientos más limpios, además de los más simples e intuitivos, para obtener hidrógeno. Este proceso, descubierto por M.Faraday en 1820, consiste en descomponer el agua (H<sub>2</sub>O) en sus componentes constituyentes, hidrógeno y oxígeno mediante un aporte energético, la electricidad.

Dicho corriente eléctrico puede proceder de fuentes renovables como no renovables. Evidentemente, si se utilizaran energías no renovables como combustibles fósiles no se presentaría como la mejor opción, puesto que mediante procesos de reformado de hidrocarburos los rendimientos son mucho mayores y de menor coste.

Así pues, la electrólisis se presenta como un proceso de obtención de hidrógeno cuya principal ventaja sería su posibilidad de combinarse con las energías renovables, de tal manera que mediante la energía renovable se obtuviera la electricidad necesaria para la electrólisis de una forma, además, rentable.

Conjuntamente a esto, el uso simultáneo de energías renovables permitiría la obtención de un combustible benigno para el medio ambiente a través de un proceso limpio, a diferencia de cómo pasaría con el reformado de hidrocarburos, que para dicha obtención se liberarían emisiones a la atmosfera.

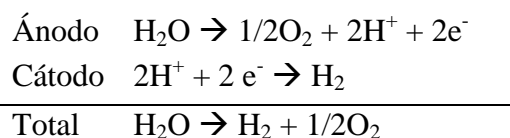
El principio de funcionamiento de la electrolisis es conectar una fuente eléctrica a dos electrodos, comúnmente de algún metal como platino o acero inoxidable, que se encuentran sumergidos en el agua que actúa como electrolito facilitando la migración de los iones.

En una cuba electrolítica típica el hidrógeno aparecerá en el cátodo\* (electrodo positivo), mientras que el oxígeno aparecerá en el ánodo\* (electrodo negativo).

NOTA\*: En un dispositivo que consume energía el ánodo es positivo, y en un dispositivo que proporciona energía el ánodo es negativo. De igual forma, un dispositivo que consume energía el cátodo es negativo, y en un dispositivo que proporciona energía el cátodo es positivo.

Si se asumiera un rendimiento ideal, la cantidad de hidrógeno generado sería el doble que la cantidad de oxígeno, y ambas cantidades serían proporcionales a la carga eléctrica conducida por la solución.

La electrolisis suele llevarse a cabo a temperaturas entre 80-85 °C y la reacción electroquímica que se da en el proceso de separación del agua en sus componentes es:



Este proceso tiene una eficiencia de entre el 50 y 75%, aunque en el año 2002 se publicó en el Journal of electrochemical Society un artículo de H. Cheng, K.Scott, C.Ramshaw en que se hablaba de un tipo de electrólisis, llamada gravitacional que trabaja con rendimientos del 85 al 95%. Dicha tecnología la comercializó “Electro Hydrogen Generator”.

Este proceso constituye sólo un 4% de la producción de hidrógeno, aunque la pureza es mayor del 99%.

## 2.2.2.2 TERMOLISIS

La termólisis consiste en la separación de los componentes de una sustancia por mediante temperaturas elevadas. Para la ruptura térmica de la molécula del agua se requieren temperaturas excesivamente elevadas (alrededor de los 2250 °C), así que en todo caso, la ruptura de manera directa es inabordable.

Los procesos más prometedores para la termólisis del agua consisten en los ciclos termoquímicos que se recogen en la tabla. Estos ciclos se pueden implantar ya sea con energía solar concentrada o mediante nuclear. El que ciclo que mayores eficiencias presenta a temperaturas moderadas es el SI (azufre-yodo) con un 38%, mientras que el ciclo que mejor funciona o se presenta más interesante a temperaturas elevadas es el Zn/Zno.

Tabla 1. Clases de termólisis

Clase I ( $T \leq 1.000 \text{ K}$ )			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas "moderadas"	Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$	$T \approx 1.000$
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro $\text{CaBr}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + 2\text{HBr} (\text{g})$ $3\text{FeBr}_2 (\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \longrightarrow$ $3\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + 6\text{HBr} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$	$T \approx 900$
Clase II ( $1.000 < T \leq 2.500 \text{ K}$ )			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas "elevadas"	Reducción de óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $\text{M}_x\text{O}_y \longrightarrow x\text{M} + y/2\text{O}_2$	$T \approx 2.500$
	Pirólisis (cracking)	Descomposición térmica de hidrocarburos $\text{C}_x\text{H}_y \longrightarrow x\text{C} (\text{g}) + y/2\text{H}_2$	$T \approx 1.000$
Descarbonización de combustibles fósiles	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $\text{C}_x\text{H}_y + x\text{H}_2\text{O} \longrightarrow x\text{CO} + (y/2+x)\text{H}_2$	$T \approx 1.000$
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados o carbón $\text{C}_x\text{H}_y + x\text{H}_2\text{O} \longrightarrow x\text{CO} + (y/2+x)\text{H}_2$	$T \approx 1.100$
Clase III ( $T > 2.500 \text{ K}$ )			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Termólisis directa del agua		Disociación del agua $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$T \approx 2.500$

## 2.2.3 A PARTIR DE PROCESOS BIOLÓGICOS.

Aunque la mayor parte de los sistemas biológicos de generación de hidrógeno se encuentran aún en fase de desarrollo, su aplicación en el futuro es prometedora. Entre estos procesos destacan la generación fotobiológica y la generación fermentativa.

### 2.2.3.1 PRODUCCIÓN FOTOBiolÓGICA

La producción de hidrógeno es un proceso llevado a cabo por microorganismos muy variados, desde procariontas a eucariotas y desde fotolitotrofos a quimioorganotrofos.

En los microorganismos fotosintéticos son dos las enzimas implicadas en la producción de hidrógeno, la hidrogenasa y la nitrogenasa, mientras que en los microorganismos no fotosintéticos son varias las rutas fermentativas utilizadas para la producción de hidrógeno.

### 2.2.3.1.1 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR HIDROGENASAS

La reacción de generación de hidrógeno por microorganismos fotosintéticos basada en la hidrogenasa puede realizarse de dos formas diferentes, bien en condiciones de iluminación o bien en oscuridad

Producción en condiciones de iluminación: en este caso, la producción está asociada a la fijación de CO<sub>2</sub> atmosférico en condiciones de iluminación y la posterior producción de hidrógeno en condiciones de ausencia de oxígeno (anaerobiosis) en oscuridad. La mayor limitación de esta forma de producción de hidrógeno es la inhibición de la hidrogenasa por la acción del oxígeno generado por el propio metabolismo

Producción en oscuridad: *Scenedesmus*, entre otras algas, es capaz de producir hidrógeno no únicamente bajo condiciones de

iluminación, sino también en oscuridad y en anaerobiosis por fermentación, a partir del almidón acumulado intracelularmente. Este

segundo sistema de producción, aunque algo menos eficiente, permite realizar un proceso en continuo, ya que no se genera oxígeno que pueda inhibir la enzima hidrogenasa.

### 2.2.3.1.2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR NITROGENASAS

La ruta preferente de producción de hidrógeno por cianobacterias es la utilización de la enzima denominada nitrogenasa. Este sistema es específico de bacterias y no existe en organismos eucariotas (algas).

La reacción de producción de hidrógeno por la nitrogenasa está basada en la capacidad que tiene dicha enzima de modificar su función habitual ( $N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$ ) y catalizar la síntesis de hidrógeno según una reacción distinta ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ), en presencia de argón.

La enzima nitrogenasa es, al igual que la enzima hidrogenasa, extremadamente sensible a la presencia de oxígeno. Por ello, las cianobacterias deben recurrir a sistemas que impidan la presencia de oxígeno. Existen dos estrategias para lograr evitar dicha inhibición.

En algunos casos, la separación del metabolismo productor de oxígeno y la reacción de la nitrogenasa está separada en el tiempo. En otros casos, la actividad fijadora de nitrógeno (y, por lo tanto, productora de hidrógeno) se realiza en células especiales denominadas heterocistos.

En este último caso, en las células vegetativas se producen compuestos orgánicos a partir del dióxido de carbono y el oxígeno en condiciones de iluminación, mientras que en los heterocistos se produce la generación de hidrógeno.

Otros grupos de bacterias fotosintéticas anaerobias son capaces también de realizar procesos de biofotolisis, en condiciones anoxigénicas en presencia de luz, utilizando compuestos orgánicos como fuente de carbono. Estas eubacterias fotosintéticas, encuadradas en dos grupos relacionados (bacterias rojas no del azufre y bacterias verdes no del azufre), son capaces de obtener elevadas producciones de hidrógeno. Las especies de eubacterias fotosintéticas sobre las que más estudios se han realizado pertenecen al género *Rhodobacter*, fundamentalmente *Rhodobacter sphaeroides* y *Rhodobacter capsulatus*.

### 2.2.3.2 GENERACIÓN FERMENTATIVA

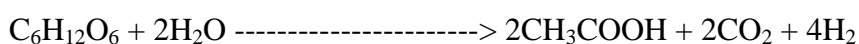
Algunos grupos de bacterias fermentadoras tienen la capacidad de generar hidrógeno a partir de azúcares simples por tres rutas que se denominan fermentación butírica, fermentación ácido mixta y fermentación butanodiólica, en la que se generan hasta 2 moles de hidrógeno por mol de glucosa, además de otros subproductos de interés económico.

La fermentación butanodiólica es característica de los géneros *Serratia*, *Enterobacter* y *Bacillus* (aunque en este último caso la síntesis de hidrógeno se realiza a partir del ácido pirúvico), siendo los productos de la fermentación butanodiol, etanol e hidrógeno.

La fermentación ácido-mixta es una fermentación característica de los géneros *Escherichia*, *Salmonella*, *Shigella*, *Proteus*, *Yersinia*, *Photobacterium* y *Vibrio*, en la que se produce principalmente una variedad de ácidos (acético, láctico, fórmico), etanol e hidrógeno

Finalmente, la fermentación butírica permite obtener elevados rendimientos de hidrógeno, junto con ácido butírico, acético y CO<sub>2</sub> a bacterias anaerobias de los géneros *Clostridium* y *Sarcina*. La fermentación de la acetona-butanol también realizada por *Clostridium* es otra variante de este proceso.

Un esquema general del proceso de producción fermentativa de hidrógeno se basa en la siguiente reacción:



Este proceso es capaz de generar 0,5 m<sup>3</sup> de hidrógeno por kg de hidrato de carbono utilizado.

Además de dichos sistemas fotosintéticos y fermentativos, también se han desarrollado sistemas mixtos que combinan diversos procesos a la vez.

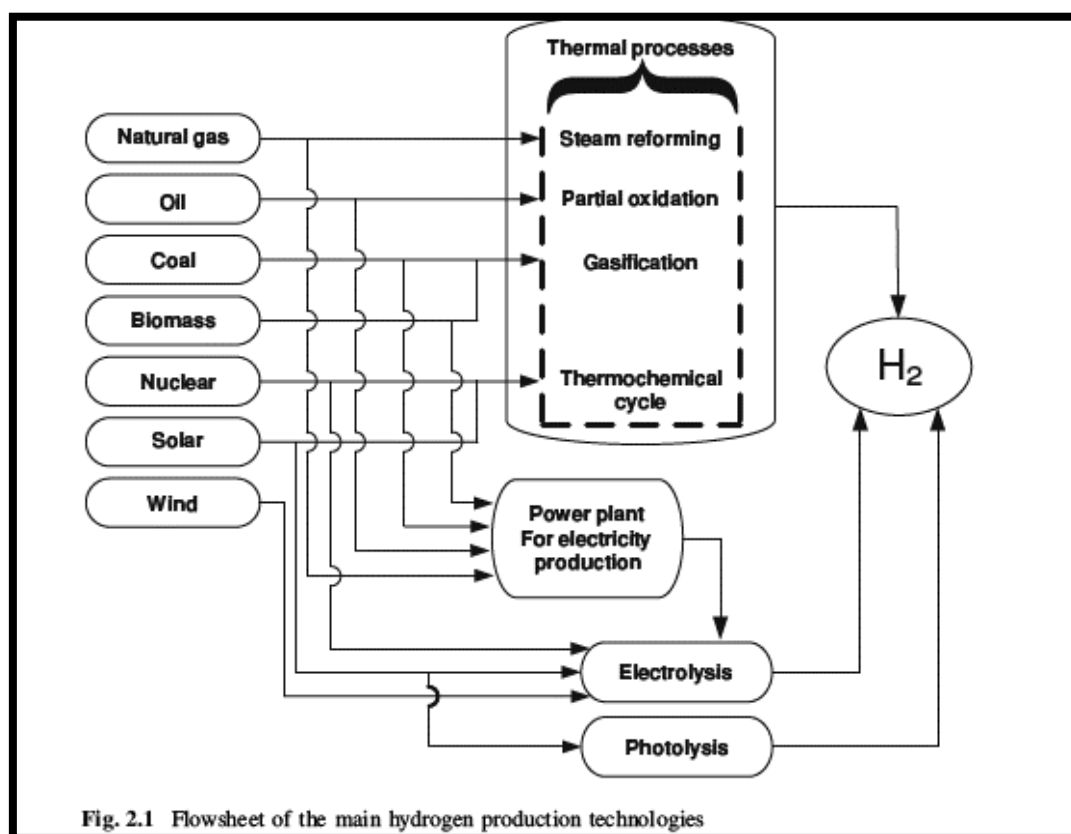
### 2.2.3.3 SISTEMAS MIXTOS

El sistema fermentativo de generación de hidrógeno tiene como limitación la no conversión completa de la materia orgánica presente en el residuo en  $\text{CO}_2$  e hidrógeno. Esto sucede debido a que se trata de un sistema fermentativo, que debe mantener el balance de oxidación-reducción final del proceso.

Por lo tanto, una vez realizado el proceso de fermentación se obtiene un residuo con una elevada proporción de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, que pueden bien ser recuperados como subproductos valorizables, bien utilizados en una segunda etapa de producción de hidrógeno.

Esta segunda etapa podría consistir en la utilización de bacterias fotosintéticas, que, como ya se ha descrito anteriormente, tienen la capacidad de utilizar los ácidos orgánicos y alcoholes para su metabolismo y generar hidrógeno a partir de ellos.

### 2.2.4 ESQUEMA-RESUMEN PROCESOS FORMACIÓN HIDRÓGENO



## 2.3 ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

Uno de los grandes problemas en la utilización del hidrógeno es el almacenamiento de éste. Esto se debe a que esta sustancia tiene riesgos debidos en parte a la naturaleza explosiva del combustible y, por otro lado, a la presión a la que se contiene al hidrógeno en un recipiente en estado gaseoso.

El hidrógeno puede almacenarse en estado gaseoso, líquido o sólido. Dependiendo del estado en que se encuentran se utilizan las siguientes denominaciones:

- $\text{LH}_2$  para el hidrógeno líquido (Liquid hydrogen)
- $\text{CGH}_2$  hidrógeno gaseoso comprimido (Compressed Gaseous Hydrogen)
- $\text{LCGH}_2$  hidrógeno líquido a gas comprimido, transformado en la misma hidrogenera (Liquid to compressed hydrogen).

### 2.3.1 ESTADO GASEOSO

La técnica más sencilla para almacenar el hidrógeno es comprimiéndolo en fase gaseosa. Actualmente se almacena a 200 bar, aunque mediante equipos avanzados se llega a los 700 bar. Una manera común hoy en día para el almacenamiento del combustible es a 350 bar en balas de materiales compuestos. Por lo que respecta al consumo, el gasto para elevar la presión del gas es elevado pero no es comparable al consumo para el procedimiento de licuefacción.

A 200 bar se consume el 10% de la energía almacenada mientras que a 700 un 15% de ésta.

Los tanques o cilindros usados para el almacenaje de gas hidrógeno a alta presión ( $\text{CGH}_2$ ) se pueden dividir en los tipos: I, II, III, IV dependiendo de sus características constructivas.

Los cilindros del tipo I son tanques de metal, generalmente acero o aluminio) que admiten una presión máxima de trabajo de 200 bar para el acero y de 175 bar para el aluminio.

Los de tipo II también son metálicos, pero están reforzados con unos filamentos, generalmente fibra de vidrio o carbono. Son más ligeros que los anteriores y pueden trabajar aproximadamente hasta presiones de 263 bar los fabricados en aluminio i fibra de vidrio, mientras que los constituidos por acero y carbono o aramida soportan presiones de hasta 299 bar .

El tercer cilindro, tipo III, está fabricado de materiales compuestos (carbono, fibra de vidrio o kevlar) y una fina capa metálica. Esta capa evita que fugue el hidrógeno,

mientras que los materiales compuestos soportan los esfuerzos mecánicos. Pueden trabajar con presiones de hasta 305 bar para los de aluminio i fibra de vidrio y de 438 bar para los de aluminio-kevlar.

Finalmente, el tipo IV está totalmente fabricado de materiales compuestos y es el más ligero de todos. Aún así presenta desventajas debido a la difusividad del hidrógeno a través del polímero.

### 2.3.2 ESTADO LÍQUIDO

Para el almacenamiento Líquido del hidrógeno éste se enfría hasta su licuación a  $-253^{\circ}\text{C}$  a presión ambiente y debe mantenerse en tanques o cilindros criogénicos especiales. A esas temperaturas su manipulación se complica, un aumento de presión producirá perdidas por sobrepresión, por lo que su uso está más bien reservado a fines industriales. Si se reduce la presión disminuyen los riesgos.

Por otra parte, el consumo energético de esta modalidad es muy elevado. Se consideran unas pérdidas del 30% respecto a la energía almacenada a la que tendríamos de sumar las derivadas del aporte energético que hay que efectuar para mantener el hidrógeno en estado líquido (alrededor del 1 o 2% diario).

### 2.3.3 ESTADO SÓLIDO

El hidrógeno puede almacenarse en materiales especialmente diseñados para actuar como portadores de hidrógeno. Esto El peso y el volumen de estos sistemas son elevados.

Si bien generalmente a estos sistemas se les denomina almacenamiento en estado sólido en la realidad estos sistemas almacenan el hidrógeno, en estado gaseoso, en materiales mediante distintos mecanismos.

Los mecanismos más conocidos para el almacenamiento de hidrógeno basado en materiales son dos: la adsorción, absorción.

En los mecanismos de adsorción, el hidrógeno se une directamente a la superficie del material. Estos procedimientos requieren materiales altamente porosos para maximizar el área superficial disponible para la adsorción del hidrogeno, además de para la liberación del hidrógeno con mayor facilidad.

Las estructuras metalo-organicas (MOF), los clatratos y los hidruros químicos no reversibles son algunos de los materiales que funcionan con el mecanismo de adsorción. Además de la adsorción materiales como carbón ultraporoso.



La absorción en cambio, consiste en la disociación de los átomos de Hidrogeno y su posterior incorporación en la red del sólido, en el interior del material. Los sistemas que se utilizan para almacenar mediante absorción son los hidruros metálicos reversibles, los hidruros complejos y los sistemas de nitrógeno.

Combustibles y almacenamiento	Densidad de energía de almacenamiento		Almacenamiento de 3kg de H <sub>2</sub> (360MJ)		Almacenamiento de 10kg de H <sub>2</sub> (1200MJ)	
	MJ/kg	MJ/l	kg	l	kg	l
Gasolina	43	32	8.3	11.3	28	37.5
H <sub>2</sub> líquido	120	8.5	3	42.3	10	141
FeTiH	1.80	3	200	84	665	280
MgH <sub>2</sub>	8.73	7.85	41.3	46	138	153

Fuente: L.M. Das. International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996), 789-800

### 2.3.4 EFICIENCIAS VOLUMÉTRICAS Y MÁSCAS DE DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

Tabla 3. Eficiencias volumétricas y máscas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno				
	Densidad energética volumétrica teórica [kwh/l]	Densidad energética volumétrica del contenedor [kWh/l]	Fracción máscas útil de hidrógeno [%]	Proyección de la fracción máscas útil de hidrógeno [%]
H <sub>2</sub> líquido (1 bar; 20 k)	2,4	1,2	6	12
H <sub>2</sub> comprimido (700 bar; 300 k)	1,3	1,1	4	9
Carbón activado (100 bar; 300 k)	0,6	0,2	1	2
Carbón activado (100 bar; 77 k)	1,9	0,5	4	6
Hidruros metálicos intersticiales (AB <sub>2</sub> , AB <sub>5</sub> )	4,2	1,8	1,5	2
Hidruros metálicos complejos	4,2	0,7	5	7
Hidruros químicos (NABH <sub>4</sub> )	3,7	1,4	6	9

### 2.3.4 ALMACENAMIENTO A GRAN ESCALA

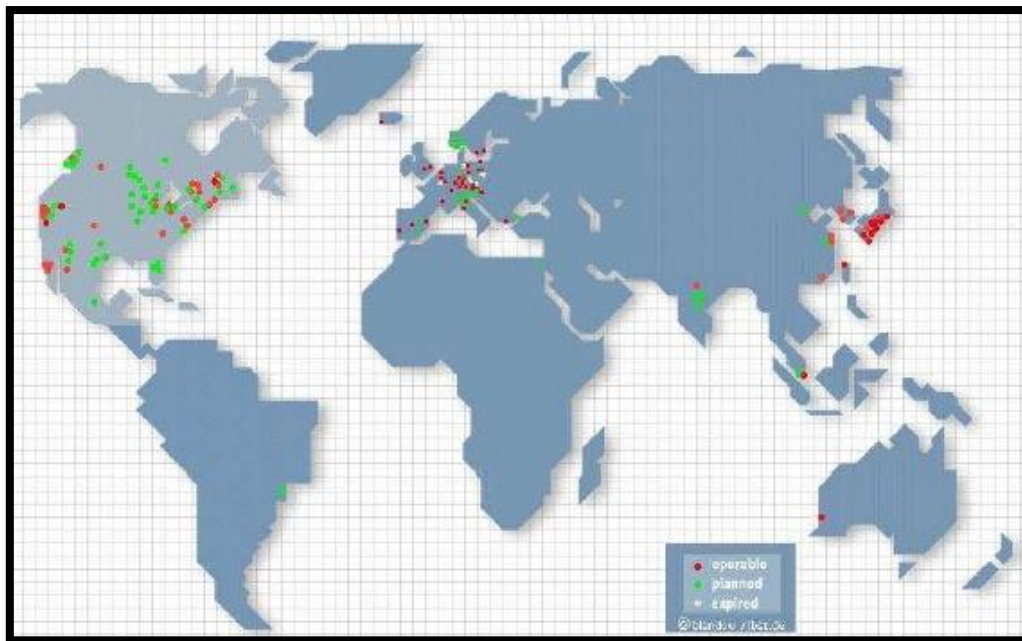
Los sistemas de almacenamiento a gran escala utilizan las mismas tecnologías explicadas anteriormente (hidrógeno comprimido, líquido o en materiales) pero se requieren unas instalaciones de grandes dimensiones.

Estas instalaciones se dividirán según la situación del hidrógeno, que puede ser en la superficie o bajo tierra (subterráneo). En la tabla que se muestra seguidamente se muestran los distintos aislamientos de los depósitos o tanques para grandes cantidades de hidrógeno.

Almacenamiento en superficie	Almacenamiento subterráneo
<p><b><u>Pared simple</u></b></p> <p>Aislados externamente (ambas paredes rígidas)</p> <p>Aislados internamente</p>	<p><b>Congelado en el suelo o en cavernas interiores</b></p> <p><b>Hormigón pretensado</b></p>
<p><b><u>Doble pared (ambas rígidas)</u></b></p> <p>Aislamiento de perlita.</p> <p>Aislamiento de perlita con vacío en el espacio intermedio</p> <p>Aislamiento de capas múltiples con vacío en los espacios intermedios</p>	
<p><b><u>Doble pared (una pared flexible)</u></b></p> <p>Aislamiento mediante esferas de vidrio hueco con vacío en los espacios intermedios</p>	

## 2.4 TRANSPORTE Y DISTRIBUCIÓN DEL HIDRÓGENO.

Si se pretende que en el futuro la energía se asiente sobre la base de la “economía del hidrógeno” es preciso crear una infraestructura de distribución de éste para poder abastecer las demandas de la sociedad. Hoy en día está en discusión la logística más adecuada, planteándose diversas alternativas en función del uso final del hidrógeno.



### 2.4.1 FASE GASEOSA

La distribución de hidrógeno en gas presurizado se presenta muy interesante para el mercado masivo de vehículos privados, que podría recurrir a “hidrogeneras” que suministrasen hidrógeno presurizado, sirviéndolo licuado y encartuchado para motocicletas.

Para aplicaciones estacionarias en el sector residencial-comercial (menos de 200 kWe) y generación distribuida (más de 200 kWe) podría resultar rentable recurrir a canalizaciones, similares a las actuales de gas natural. Para aplicaciones de vehículos de mucho uso y en aviación el hidrógeno comprimido se podría servir en tanques.

Otro aspecto adicional a la distribución de hidrógeno es cómo se suministra éste a las “hidrogeneras”, si en forma canalizada, o mediante camiones en forma comprimida.

Cuando se transportan grandes volúmenes, la distribución por vía de gaseoductos es actualmente la opción más económica. Utilizar los gaseoductos de gas natural para distribuir hidrógeno es una opción que está siendo evaluada para reducir las inversiones necesarias. Puede ser posible mezclar hasta un 30% de hidrógeno con gas natural en los

gaseoductos existentes de gas natural sin modificaciones en la infraestructura del gaseoducto. Este método necesitaría de un proceso de separación en el punto de consumo.

El hidrógeno se suministra hoy en día mediante tuberías en varias áreas industriales de los Estados Unidos, Canadá, y Europa. Las presiones de funcionamiento típicas van de 1 a 3 MPa, con caudales de 310 a 8.900 kg/h.

Hydrogen Delivery via Pipeline



Por ejemplo, Alemania dispone una tubería de 210 Km que funciona desde 1939, llevando 8.900 kg/h de hidrógeno operando a presiones de 2 MPa. La tubería más larga de suministro de hidrógeno del mundo es propiedad de Air Liquide, con una longitud de 400 km., y que conecta el norte de Francia con Bélgica. En Estados Unidos hay más de 720 km. de tuberías de hidrógeno concentradas a lo largo de la costa del Golfo y la región de los Grandes Lagos.

Por otro lado, si el transporte se realiza por carretera se utilizan cilindros a alta presión, camiones cisterna o gaseoductos. El hidrógeno debe ser comprimido a alta presión para maximizar la capacidad de los tanques.

Los cilindros de gas a alta presión llevan el gas comprimido hasta 40Mpa y almacenan alrededor de 1.8kg de hidrógeno, pero son muy costosos de manejar y transportar. Los camiones de tubos (tube trailers) consisten en varios cilindros de acero montados en un marco protector. Pueden ser configurados para transportar entre 63 y 460kg de hidrógeno, dependiendo del número de tubos. Las presiones de operación son 20-60 Mpa.

También se analizan alternativas de producción “in-situ”, a partir de combustibles fósiles, especialmente gas natural, en una primera fase de transición, lo que permitiría aprovechar muchas de las infraestructuras existentes.

Parece claro que el problema no presenta una solución única, sino que habrá que buscar la solución más adecuada acorde con el contexto tecnológico, económico y social.

## 2.4.2 FASE LIQUIDA

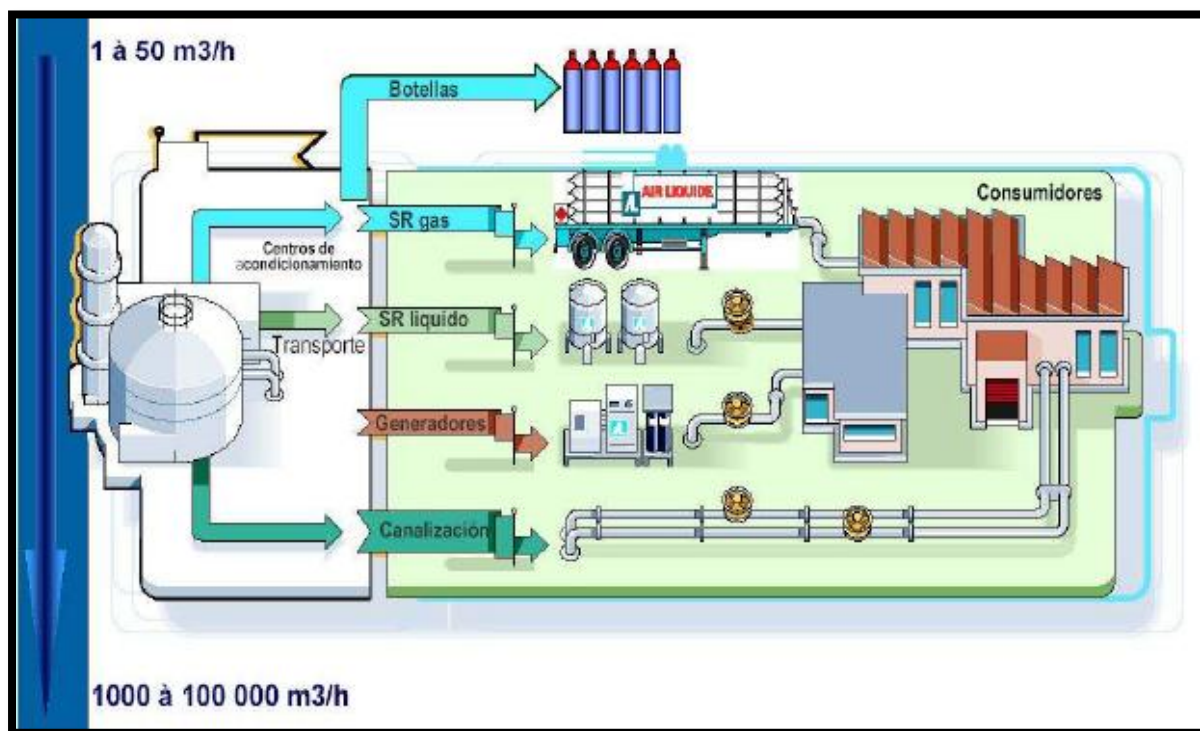
Para su transporte por carretera la licuación del hidrógeno es económicamente viable cuando los volúmenes necesarios son pequeños. El hidrógeno líquido es transportado usando tanques de doble pared aislados para prevenir la evaporación flash del hidrógeno líquido.

Algunos tanques utilizan un escudo de nitrógeno líquido para enfriar la pared exterior del contenedor de hidrógeno líquido para minimizar la transferencia de calor.

Los camiones cisterna pueden transportar 360-4300 kg de hidrógeno líquido. Los vagones tienen mayores capacidades, transportando entre 2900-9100 kg de hidrógeno. Las tasas de evaporación flash en los camiones es de entre 0,3-0,6%/día.

Las barcas y los buques de altura también son considerados para el transporte por mar del hidrógeno a largas distancias. La evaporación flash en los buques se estima de 0,2-0,4%/día. Canadá ha desarrollado el diseño de algunos barcos para el transporte trasatlántico de hidrógeno. Ninguno de estos barcos se ha construido aún.

Otra opción para el transporte de hidrógeno líquido es a través de gaseoducto aislado que también incluiría un cable superconductor. El hidrógeno líquido actuaría como refrigerante para el superconductor y permitiría el transporte de la electricidad a largas distancias sin las altas pérdidas actuales de las líneas de potencia actuales. El principal problema con el transporte de hidrógeno líquido sería la especialización en las necesidades de aislamiento y las pérdidas de bombeo y re-enfriamiento del hidrógeno líquido durante el camino.



### 3. SISTEMA DUAL HIDRÓGENO-DIESEL COMO MEJORA DE MOTORES EXISTENTES.

---

Mientras las células de combustible se presentan como el futuro de una fuente de energía sostenible y limpia para el sector del transporte, los avances sobre motores de combustión interna de hidrógeno y motores basados en mezclas hidrógeno/hidrocarburos también están sufriendo avances importantes.

El hidrógeno puede contribuir potencialmente en la reducción de emisiones de los motores de combustión interna, a la vez que desplazan una fracción de combustible fósil.

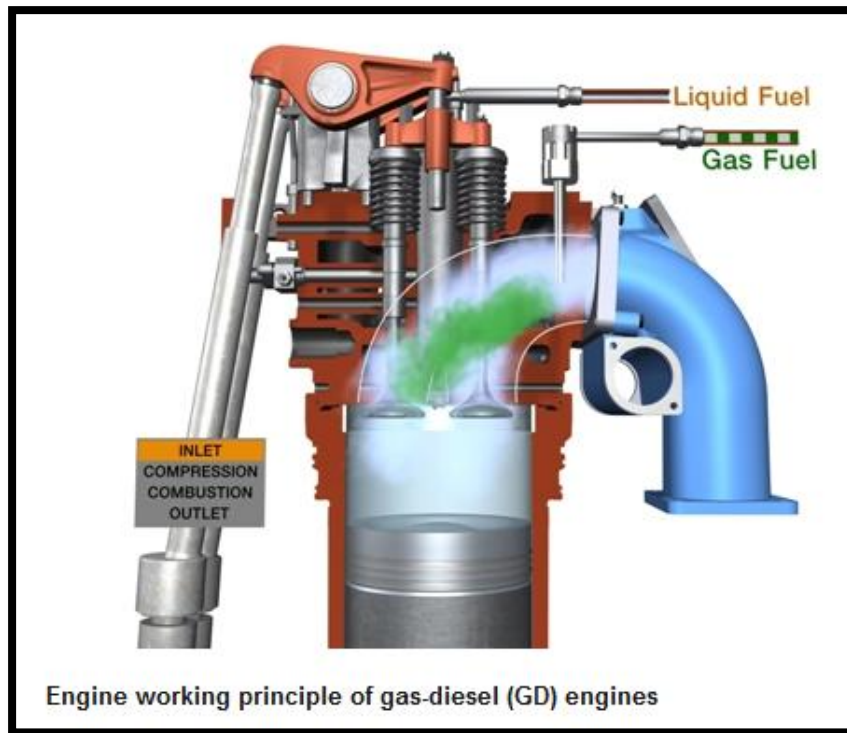
El uso de carburantes alternativos ha sido explorado en su mayoría para los motores diesel, y en menor medida para motores de ignición mediante chispa (gasolina) incluyendo estrategias de combustión conjunta (en inglés “dual-fuel systems”) con hidrógeno como uno de los combustibles. La preferencia de uso de motores diesel respecto al Otto es debida a que los motores diesel tienen unos consumos de combustible (y por lo tanto emisiones de CO<sub>2</sub>) menores en comparación con los motores de gasolina.

Desgraciadamente, no existen o bien por el momento no son fácilmente localizables, los estudios sobre sistemas duales en los que tenga presencia el fuel oil, combustible comúnmente usado en los buques. Y aunque muchos autores aseguran que estos sistemas “dual-fuel” con hidrógeno son aplicables a cualquier tipo de combustible derivado del petróleo no parece ser un carburante adecuado para esta técnica debido a las propiedades del fuel.

Para combustibles como fuel-oil suele utilizarse otro sistema “dual” que consiste en la quema de fuel-oil líquido y gas. El principio de funcionamiento es exactamente el mismo, se inyecta el fuel-oil directamente a la cámara, mientras que se inyecta el otro fluido en la entrada de aire al motor.



En la imagen puede observarse un motor de la marca Wärtsilä, en la fase de admisión, trabajando con dos combustibles.



Este esquema podría ser válido para cualquier combustible quemando simultáneamente, aunque no sería la única configuración posible, ya que existen distintas maneras de introducir el combustible en la cámara de combustión.

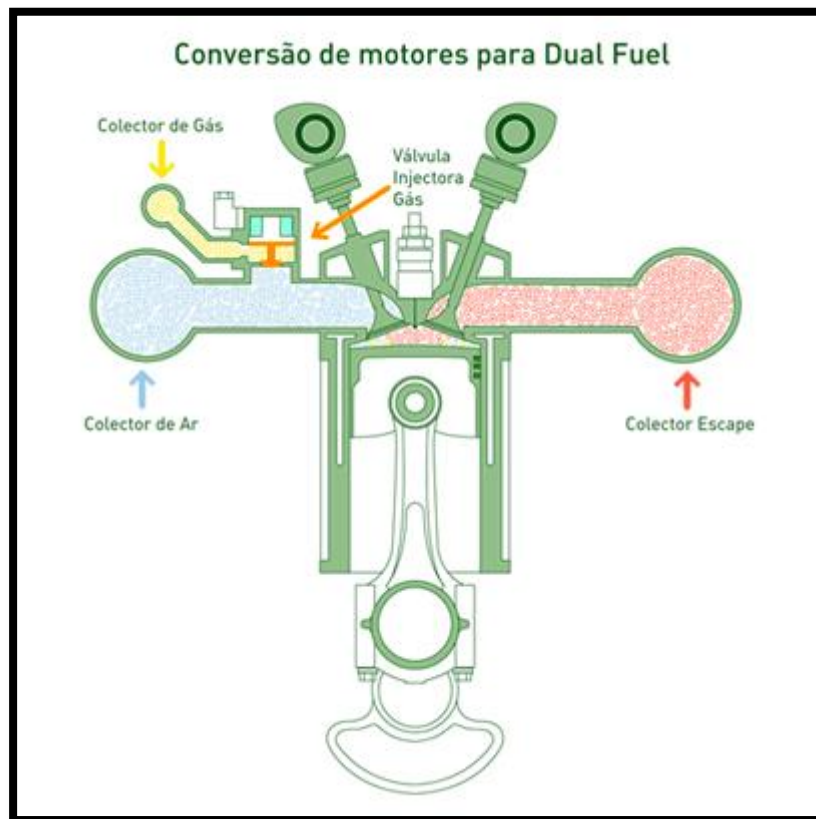
En el sector marítimo también son usados los motores diesel, tanto para la propulsión como para la generación de electricidad, en los que sería aplicable la tecnología de combustión conjunta diesel-hidrógeno aprovechando los motores existentes.

### 3.1 CONCEPTO

Los sistemas duales consisten en usar una cantidad relativamente pequeña de hidrógeno para modificar las características de la combustión y de las emisiones, o bien usar cantidades mayores de hidrógeno como fuente principal de energía y controlar el encendido mediante la inyección de otro combustible dentro de la cámara de combustión.

El hidrógeno tiene unas ventajas destacables comparadas con las de otros combustibles alternativos ya que este gas no contiene carbono, aspecto que resulta en una casi total eliminación de las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> y de hidrocarburos (HC) inquemados.

Además, este combustible puede ser usado en un motor de tipología Diesel sin o mediante pequeñas modificaciones. Aunque no implica que pueda utilizarse en un motor de encendido mediante compresión en solitario, ya que el hidrógeno poseería problemas para su encendido.



Estos problemas se deben a que el hidrógeno tiene una autoignición a la temperatura de 585°C, requiriendo una fuente de encendido para quemar en un motor de compresión. El Diesel, con una temperatura de autoencendido de 252°C, puede usarse como combustible piloto para encender el hidrógeno.



Este sistema se denomina en inglés “Diesel-pilot ignited hydrogen combustion”. En este tipo de combustión “dual” la cantidad de hidrógeno oscila entre el 65% y el 95% de la energía. Mediante este tipo de mezcla (en experimentos realizados por Lambe y Watson) se redujeron entre un 20% y un 80% las emisiones de humos y más de un 70% los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) en algunos casos y .

El principal problema ,o el más importante de los que existen, que comporta este tipo de carburante alternativo como combustible para uso por separado o en cantidades relativamente altas es la obtención del hidrógeno en sí, aspecto no contemplado en este capítulo para exponer los pros y contras de los sistemas hidrogeno-diesel.

Por ese motivo, debido a los altos costes de la obtención de hidrógeno, la opción más adecuada es utilizar el mismo motor diesel, con el diesel-oil como carburante principal e inyectar una pequeña cantidad de hidrógeno (hasta un máximo del 15% de la energía total del combustible principal\*) en la cámara de combustión.

NOTA: No se debe confundir el porcentaje de energía del combustible con el porcentaje en volumen de este, ya que Diesel e Hidrógeno tienen poderes caloríficos distintos siendo el del segundo combustible mayor y requerir menos cantidad para producir la misma energía.

Varde y varde fueron dos de los que condujeron los trabajos más tempranos para la sustitución mediante hidrógeno en los motores Diesel. En estos estudios realizados en 1984 se midieron unas reducciones del 50% de las emisiones en humos con ligeros aumentos en las emisiones de  $\text{NO}_x$ . Además, se observó que a cantidades de hidrógeno mayores al 15% se producía un gran incremento del 30% en las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

Por otro lado, en el caso de que el motor utilizado fuera de encendido mediante chispa, se podría utilizar hidrógeno como único combustible (single-fuel), ya que la ignición sería producida mediante la bujía. Usando hidrógeno como único fuel se conseguiría una potencia similar a un motor de gasolina, con un rendimiento mayor [Naber JD. Hydrogen combustion under diesel engine conditions. 1998].

Los inconvenientes de un motor de chispa con hidrógeno derivan en el retorno de la llama, la preignición y las emisiones de óxidos de nitrógeno.

La preignición suele darse cuando la mezcla de hidrógeno y aire se enciende incluso antes de la generación del arco eléctrico en la bujía, produciéndose una combustión ineficiente y un funcionamiento anormal. Las fuentes de dicha ignición a deshora suelen ser los puntos de mayor temperatura en el interior de la cámara de combustión, los gases calientes en el interior de dicha cámara y en especial la alta temperatura en la válvula de escape.

Cuando dicho preencendido se da cerca de la válvula de aspiración, la llama viaja hacia atrás por las tuberías de alimentación resultando en detonaciones. Estos problemas pueden solucionarse en gran medida con la inyección del hidrógeno mediante inyector, en lugar de usar el método de carburación.

Además de individualmente, se han producido investigaciones para la combustión en modo-dual de gasolina e hidrógeno, como por ejemplo los estudios sobre emisiones y consumos totales de energía en un motor multi-cilindro realizadas por la NASA (National Aeronautics and space administration) en 1977.

## **3.2 OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO PARA SU USO EN EL MOTOR**

### **3.2.1 ENERGÍAS RENOVABLES SENSIBLES DE SER UTILIZADAS EN PROCESOS DE ELECTRÓLISIS: PRINCIPIOS BÁSICOS.**

A medida que una sociedad es más desarrollada consume más energía. Pero la energía que se obtiene del carbón, del petróleo y del gas no se renueva y se va agotando año tras año.

Lo inteligente es ir aprovechando otras fuentes de energía que están a nuestro lado: viento, sol, residuos, etc las cuales son renovables año tras año, no se agotan y además no contaminan el ambiente.

Las energías renovables proceden del sol, del viento, del agua de los ríos, del mar, del interior de la tierra, y de los residuos. Hoy por hoy, solo constituyen un complemento a las energías convencionales fósiles (carbón, petróleo, gas natural), pero se espera que estas acaben sustituyendo a estas últimas.

Para el fin del presente proyecto, las energías renovables que mejor se podrían adaptar para convertir la energía obtenida (electricidad) en hidrógeno mediante el método de la electrólisis del agua es la energía solar y la energía eólica.

#### **3.2.1.1 ENERGÍA SOLAR**

Existen dos vías principales para el aprovechamiento de la radiación solar: la energía Solar Térmica y la energía Solar Fotovoltaica.

El aprovechamiento de la Energía Solar Térmica consiste en utilizar la radiación del sol para calentar un fluido que, en función de su temperatura, se emplea para producir agua caliente o vapor.

Actualmente los sistemas solares térmicos de baja temperatura (inferior a 100 °C) han alcanzado la madurez tecnológica y comercial. Son sistemas tecnológicamente sencillos, fáciles de instalar y que se amortizan en pocos años. La aplicación más generalizada de los sistemas solares es la generación de Agua Caliente Sanitaria (ACS).

Por otro lado, La energía solar fotovoltaica consiste en la transformación directa de la radiación solar en energía eléctrica. Esto se consigue aprovechando las propiedades de los materiales semiconductores mediante las células fotovoltaicas. El material base para su fabricación suele ser el silicio. Cuando la luz del Sol (fotones) incide en una de las caras de la célula genera una corriente eléctrica que se suele utilizar como fuente de energía.

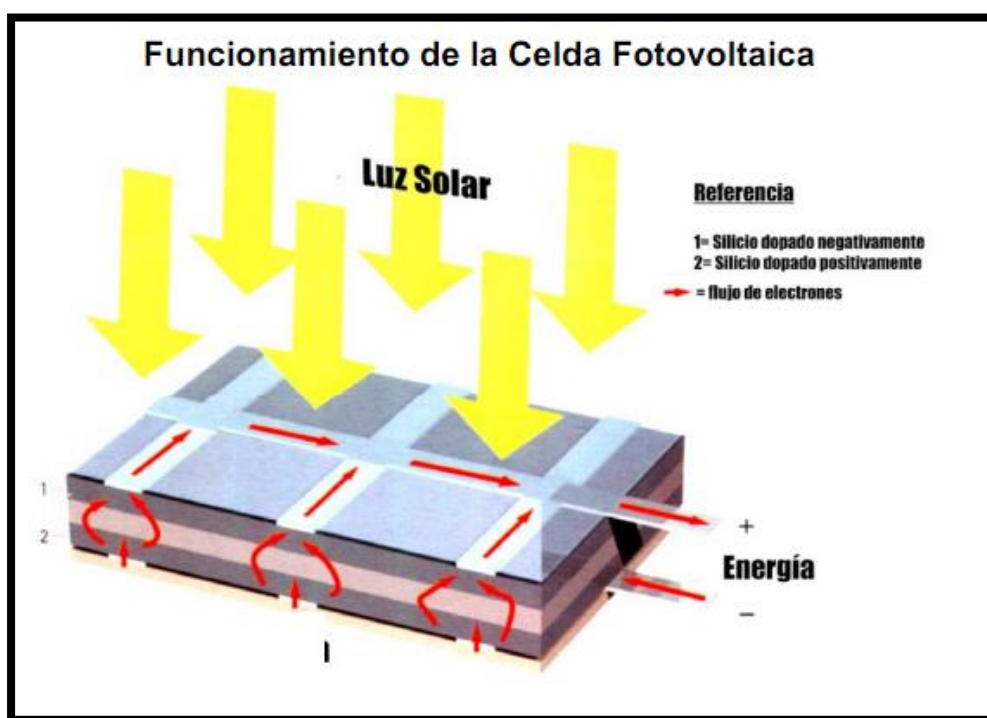
Una celda fotovoltaica consiste en una muy delgada capa de material semiconductor (generalmente silicio). Este es "dopado" con impurezas (otros elementos) en sus dos caras. Como resultado de esto una de sus caras adquiere una carga negativa (un exceso de electrones) y la otra adquiere una carga positiva (deficiencia de electrones).

Cuando los rayos del sol caen sobre el material los electrones son forzados a moverse desde una cara hacia la otra. Esto produce un voltaje eléctrico y por lo tanto una corriente continua en los terminales de la celda solar.

Las celdas fotovoltaicas, por lo general de color negro o azul oscuro, se asocian en grupos y se protegen de la intemperie formando módulos fotovoltaicos. Los módulos fotovoltaicos tienen el aspecto de un vidrio de entre 0,5 y 1 m<sup>2</sup> de superficie, del mismo color que las celdas; de hecho, a menudo los módulos se protegen con una lámina de vidrio.

El panel fotovoltaico permite convertir la luz solar directamente en energía eléctrica. El material básico de las celdas solares es el silicio (Si), el cual es extraído de la sílice contenida en la arena.

El panel solar está construido como si fuera un sandwich: una cubierta posterior, 30-40 celdas solares conectadas y una cubierta frontal transparente, generalmente de vidrio.



Las celdas fotovoltaicas pueden dividirse en dos grandes grupos dependiendo de cómo han sido fabricadas:

En primer lugar, hay las celdas de silicio cristalino: Estas son fabricadas como celdas monocristalinas o policristalinas y ofrecen una eficiencia de alrededor un 11% - 18%. Las celdas de silicio cristalino son utilizadas en paneles de revestimientos, techos, etc., por lo general, en aplicaciones de alta demanda.

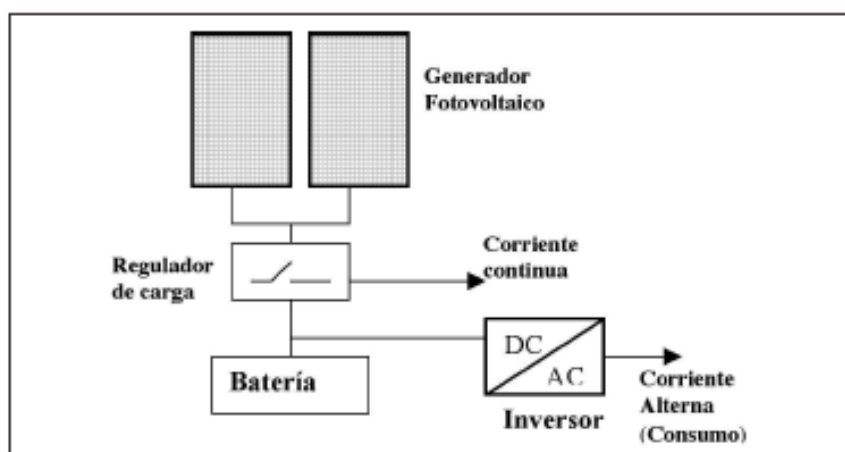
Otro tipo son las celdas de silicio amorfo: estas celdas son relativamente baratas y son utilizadas por lo general en relojes y calculadoras. Su eficiencia oscila entre el 4 y el 8%. Por lo general son utilizadas en aplicaciones de baja demanda energética

En el mercado se encuentra una gran cantidad y variedad de tipos de módulos o paneles fotovoltaicos: grandes o pequeños, rígidos o flexibles (enrollables), en forma de placa, de teja o de ventana, con soporte incorporado o no, con soporte orientado mecánicamente o no (a través de sensores se orienta hacia donde se percibe la radiación solar), de distintas tonalidades (negro, azul, pardo, amarillento, etc.). Naturalmente, los precios de los mismos también son diversos.

El silicio reciclado a partir de la industria electrónica también sirve como materia prima para producir el silicio de grado solar. En la actualidad se están preparando otros materiales de mayor rendimiento.

Para su caracterización, los módulos se miden en unas condiciones determinadas:  $1\text{kW/m}^2$  de iluminación solar y  $25^\circ\text{C}$  de temperatura de las celdas fotovoltaicas. La máxima potencia generada en estas condiciones por cada módulo fotovoltaico se mide en Wp (vatios pico)

La configuración básica de las instalaciones aisladas de la red eléctrica está compuesta por el generador fotovoltaico, un regulador de carga y una batería. La batería es el elemento encargado de acumular la energía entregada por los paneles durante las horas de mayor radiación para su aprovechamiento durante las horas de baja o nula insolación. El regulador de carga controla la carga de la batería evitando que se produzcan sobrecargas o descargas excesivas que disminuyen su vida útil. Con esta configuración el consumo se produce en corriente continua.



*Esquema de Instalación Fotovoltaica Aislada*

Las instalaciones solares, además, requieren un mantenimiento mínimo, y de carácter preventivo. Dos aspectos a tener en cuenta son, por un lado asegurar que ningún obstáculo haga sombra sobre los paneles y, por el otro, mantenerlos limpios, concretamente las caras expuestas al sol.

### 3.2.1.2 ENERGIA EÓLICA

Los sistemas eólicos utilizan la energía cinética contenida en el viento para producir electricidad mediante los denominados aerogeneradores. Existen dos tipos de instalaciones eólicas:

Las instalaciones aisladas, para generar electricidad en lugares remotos para autoconsumo. Es muy común que estas instalaciones vayan combinadas con paneles fotovoltaicos.

11

Y los parques eólicos, formados por un conjunto de aerogeneradores, para venta a la red de la electricidad generada.

El desarrollo tecnológico actual, así como un mayor conocimiento de las condiciones del viento en las distintas zonas, está permitiendo la implantación de estos parques eólicos



El generador eólico consta de diversas partes. La primera de ellas es la torre, que soporta la góndola y el rotor. Hoy en día suelen ser tubulares de acero. Las de celosía (perfiles de acero soldados) son más económicas, pero han dejado de usarse por estética y por ser más incómodas e inseguras para los trabajadores.

Otra parte es el rotor, que consiste en un conjunto formado por las palas y el buje que las une. Sirve para transformar la energía cinética del viento en energía mecánica. Cuanto mayor sea el área barrida del rotor mayor será la producción. Los rotores pueden ser de paso variable (que permiten girar sobre sí mismas a las palas) o de paso fijo (en el que no pueden girar). También puede ser de velocidad variable (cuando la velocidad de giro del rotor es variable) o constante.

Las palas de un aerogenerador son muy similares a las alas de un avión. Hoy en día, la mayoría de las turbinas cuentan con tres palas. Y suelen ser de poliéster o epoxy reforzado con fibra de vidrio.

Asimismo, la góndola: En su interior contiene los diferentes dispositivos que van a transformar la energía mecánica del rotor en energía eléctrica. Además, en su exterior cuentan con un anemómetro y una veleta que facilitan información continua a todo el sistema para su control.

El multiplicador es un mecanismo que multiplica la velocidad de giro que llega del rotor para adaptarla a las necesidades del generador. El movimiento de giro de los aerogeneradores suele ser bastante lento. El rotor de una turbina de 1.500 kW de potencia, por ejemplo, suele girar a una velocidad de entre 10 y 20 revoluciones por minuto (r.p.m.). El multiplicador aumentará esta velocidad hasta las 1.500 r.p.m.

El generador, por su parte, transforma la energía mecánica en energía eléctrica, tal y como hace la dinamo de una bicicleta, aunque generando normalmente corriente alterna. El alternador puede ser síncrono o asíncrono. El primero suministra una energía de mayor calidad, pero es más caro y complejo. Esta es la razón por la que el asíncrono es el más extendido de los dos.

El controlador electrónico es un ordenador que controla continuamente las condiciones de funcionamiento del aerogenerador mediante el análisis de las señales captadas por múltiples sensores que miden temperaturas, presiones, velocidad y dirección del viento, tensiones e intensidades eléctricas, vibraciones...

Por otro lado, los sistemas hidráulicos son los elementos auxiliares que permiten el accionamiento del giro de las palas sobre su eje, así como el frenado del rotor o el giro y frenado de la góndola en los aerogeneradores de paso variable.

Finalmente, el sistema de orientación coloca, con ayuda de los datos recogidos por la veleta, siempre el rotor de manera perpendicular al viento.

Clasificación de aerogeneradores de eje horizontal para producción eléctrica en función de su potencia			
Denominación	$P_N$ (kW)	$R$ (m) <sup>4</sup>	Aplicaciones
Muy baja <sup>5</sup>	< 1	< 1	Embarcaciones, sistemas de comunicación, refugios de montaña, iluminación...
	1-10	1-3	Granjas, viviendas aisladas (sistemas EO-FV), bombeo...
Baja	10-100	3-9	Comunidades de vecinos, PYME's (sistemas mixtos EO-diésel), drenaje, tratamiento de aguas...
Media	100-1.000	9-27	Parques Eólicos (terreno complejo).
Alta	1.000-10.000	27-81	Parques Eólicos (terreno llano, mar adentro).
Muy alta	> 10.000	> 81	En fase de investigación y desarrollo, requieren nuevos diseños y materiales no convencionales. Suponen un salto tecnológico. No antes del año 2010.

<sup>4</sup> Los valores de la dimensión característica radio de la circunferencia descrita por el rotor ( $R$ ) son aproximados.

<sup>5</sup> Esta clase se subdivide según la potencia nominal ( $P_N$ ) en microaerogeneradores (< 1 kW) y miniaerogeneradores (1 <  $P_N$  < 10 kW).

### 3.2.2 ELECTRÓLISIS DEL AGUA ASISTIDA POR ENERGÍAS RENOVABLES.

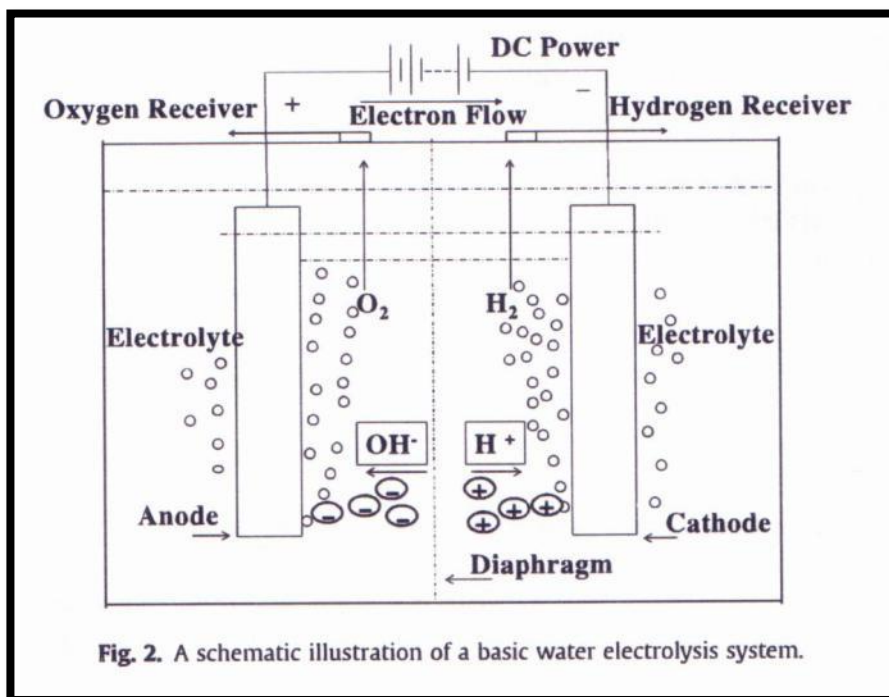
La electrólisis del agua, los ciclos termoquímicos y la fotocátalisis son algunos de los procesos más importantes de producción de hidrógeno que no están basados en los combustibles fósiles. Actualmente, los rendimientos tanto de las tecnologías fotoquímicas como métodos fotocatalíticos son demasiado bajos para ser económicamente competitivos.

Debido a esto, métodos de electrólisis del agua como por ejemplo electrólisis alcalina del agua, electrólisis de alta presión, electrólisis mediante PEM (Proton Exchange Membrane) y el método SOSE (Solid Oxide Steam Electrolysis) SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cells) se muestran como tecnologías prometedoras usadas conjuntamente a energías renovables. En este apartado, se intentarán exponer las tecnologías más desarrolladas.

Fundamentalmente, un electrolizador básico consiste en un ánodo, un cátodo, una fuente de energía (de corriente continuo) , y un electrolito.

El corriente continuo es aplicado para mantener un flujo eléctrico constante del polo negativo al cátodo, donde los electrones son consumidos por los iones del hidrógeno (protones) para formar hidrógeno ( $H_2$ ).

En la siguiente imagen, se muestra un esquema de un sistema de electrólisis de agua:



Como se observa, mediante un diafragma los colectores o receptores de los gases pueden extraer el oxígeno y el hidrógeno formado en el ánodo y cátodo, respectivamente.



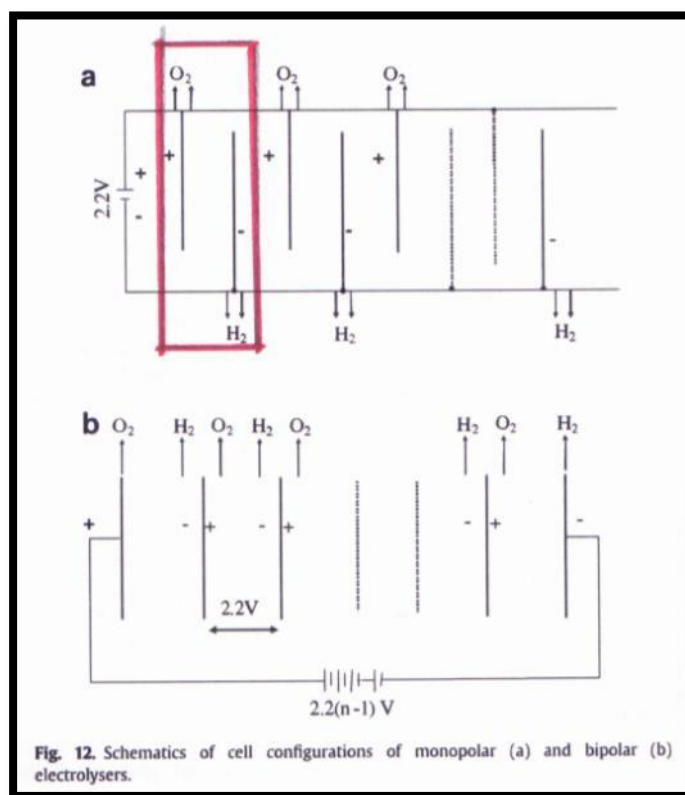
Con tal de mejorar la conductividad del proceso, los electrolitos usados en el electrolizador consisten en mezclas que gozan de una gran movilidad de sus iones. Estas mezclas consisten en soluciones alcalinas (electrólisis alcalina del agua) que eviten la corrosión en los polos producidas por los electrolitos ácidos.

La mayoría de electrolitos comerciales han adoptado soluciones con alcanos (hidróxido potásico o hidróxido sódico). El consumo de energía durante la electrólisis del agua se reduce significativamente aplicando muy pequeñas cantidades de estos compuestos activadores.

Otro tipo de sustancias usadas son los ILs (Ionic liquids) que consisten en compuestos orgánicos y los “Imidazolium ILs”.

En aspectos relacionados con los electrolitos para la electrólisis, es relativamente poco posible que se produzcan mayores avances, puesto que se logran rendimientos mayores al 94,5% en muchos casos. [ de Souza RF, Padilha, Goncalves, “ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis”, 2004]

En la electrólisis alcalina, existen dos tipos principales de configuración de sus células, llamadas monopolar y bipolar. En el modo monopolar los electrodos alternados están conectados directamente a los terminales opuestos de la fuente de alimentación DC, dando lugar a un cierto número de células individuales en paralelo una con otra. De esta manera, el voltaje aplicado a cada par individual de polos es el mismo que el proporcionado a la célula entera.



En la configuración bipolar solo dos electrodos están conectados a la fuente de alimentación DC. Como los electrodos adyacentes están eléctricamente conectados por el electrolito y están alternados formando células completas una al lado de otra, se produce una conducción de la electricidad en serie. El voltaje global de la célula será la suma de los voltajes de las “células individuales” que se encuentran en esta.

Debido a estas diferencias de configuración en las conexiones eléctricas, estos dos tipos de células se comportan de manera diferente. Mientras para las células monopolares de uso industrial requieren comúnmente unos 2.2V (1.24V teóricos) , para las configuraciones bipolares se necesitan  $2.2 \cdot (n-1)$  V, donde n es el numero de electrodos. [Kai Zeng, Dongke Zhang, “Recent preogress in alkaline water electrolysis for hydrogen production, 2009]

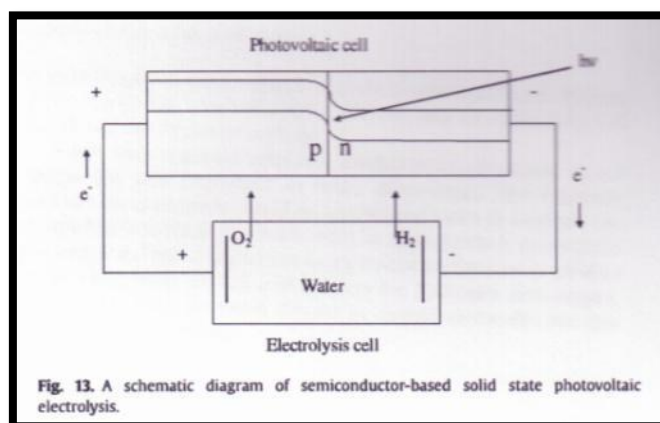
Desde el punto de vista de la fabricación, las monopolares son más simples y fáciles de fabricar, pero requieren mayores amperajes para bajos voltajes, con sus respectivas pérdidas. Por su parte, las configuraciones bipolares reducen las perdidas óhmicas en los conectores del circuito pero requieren mayor precisión tanto en diseño como en fabricación, con tal de evitar pérdidas entre las células individuales de su interior.

Otro aspecto fundamental en las configuraciones también incluye el cálculo de los espacios entre electrodos. El espacio entre los electrodos es la distancia que deberán recorrer los iones en el electrolito. Un espacio pequeño tiene la ventaja de menos resistencia para el transporte del ión. Aun así, si el espacio es demasiado pequeño, inducirá chispas eléctricas, pudiendo generar una explosión. Así pues, el espacio óptimo entre electrodos ha de definirse con sumo cuidado.

Además del sistema alcalino, que es el más generalizado, existen otros desarrollos importantes en el campo de la electrolisis del agua.

Uno de ellos es la electrolisis fotovoltaica (photovoltaic electrolysis o PV), que recientemente está mostrando un gran interés.

La electrólisis fotovoltaica es un sistema simple que posee dos circuitos interconectados, la célula fotovoltaica y el sistema de electrólisis, tal como se muestra en el esquema:



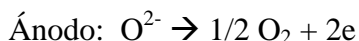
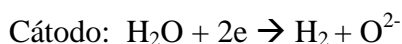
Por otro lado, la electrólisis eólica consiste en una electrólisis alcalina asistida mediante energía eléctrica proveniente de uno o varios generadores eólicos. Este tipo de tecnología presenta mayores rendimientos que la electrólisis fotovoltaica.

Otro sistema, relativamente nuevo, para la generación de hidrógeno mediante descomposición electrolítica del agua es la electrólisis mediante vapor. Esta electrólisis usa las células llamadas SOEC (solid oxide electrolysis cell) como las que se muestran en la figura de más abajo. En realidad, el funcionamiento de este tipo de electrólisis vendría a ser como la inversión del proceso de una célula de combustible de óxido sólido.

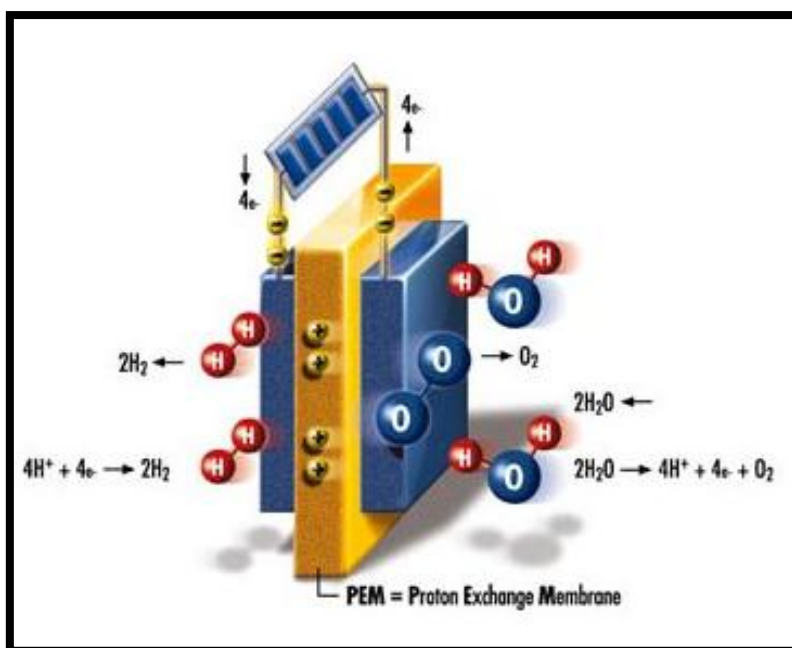
Este tipo de electrólisis, a altas temperaturas usa un sólido como electrolito en lugar del líquido alcalino. La temperatura de trabajo de este sistema ronda los 820 -1073K, a la que, termodinámicamente, se ve favorecida la reacción de separación elemental del agua.

En el sistema SOEC, el flujo de agua (vapor) pasa a través de la cara del cátodo en el electrolito, donde se reduce a hidrógeno, liberándose los iones del óxido en el proceso. En ese momento, estos iones del óxido viajan a través del electrolito donde, en el ánodo, se combinan para formar moléculas de oxígeno.

Las reacciones que se dan en los sistemas SOEC son, respectivamente:



Finalmente, los sistemas de electrólisis PEM (Proton membrane Exchange), también revierten la tecnología de las células de este tipo que funcionan con el mismo principio, pero esta vez obteniendo hidrógeno a partir de electricidad.



Una membrana de intercambio de protones o membrana polimérica electrolítica (PEM) con es una membrana semipermeable generalmente hecha de unos polímeros ionizados y están diseñadas para conducir exclusivamente protones, siendo impermeable para el gas, como es el hidrógeno y el oxígeno. A ambos lados de esta PEM existen dos capas de material catalizador, que actúan como cátodo y ánodo del electrolizador.

Por lo tanto, la función exclusiva de esta membrana es la de actuar como electrolito y hacer las funciones de separador de los gases generados en la electrólisis del agua.

Las membranas PEM se caracterizan o se evalúan a partir de su conductividad, permeabilidad al metanol y su estabilidad térmica.

### **3.2.2.1 RENDIMIENTOS DE LOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS ACTUALES.**

La electrólisis aún es una tecnología, que en muchos sistemas, presenta rendimientos relativamente bajos.

Para la electrólisis alcalina del agua se obtienen rendimientos del 59-70%. Esta tecnología está en fase comercial y disponible. (Datos de la revista “Progress in Energy and Combustion Science”).

Los electrolizadores PEM ofrecen rendimientos que oscilan entre el 65% y el 82% y se presentan como una tecnología que se desarrollará lo suficientemente rápido como para ser implementada en un tiempo relativamente corto. (Datos de la revista “Progress in Energy and Combustion Science”).

Por lo que respecta a las células de electrólisis tipo SOEC, se predice que las investigaciones darán sus frutos en un término de tiempo medio. Los datos de rendimiento arrojados actualmente por este tipo de células oscila entre el 40% y el 60%. (Datos de la revista “Progress in Energy and Combustion Science”).

Por otro lado está la electrólisis fotovoltaica. Esta tecnología esta en una fase muy inicial. Los rendimientos obtenidos en experimentos e investigaciones tienen unos valores máximos del 2 al 12%. Por este motivo, se puede considerar una tecnología que espera mejoras en un futuro más lejano a las anteriores. Datos de la revista “Progress in Energy and Combustion Science”)

Finalmente, la electrólisis “eólica” o electrólisis del agua asistida mediante energía eólica está en fase comercial, aunque mejorable. Estas tecnologías trabajando conjuntamente disponen de eficiencias netas un poco superiores al 50%. ( Datos del IDEA – Instituto para la diversificación y ahorro de la energía; Ministerio de industria, turismo y comercio).

Aunque el panorama actual de las energías renovables y los sistemas para generación de hidrógeno mediante electrólisis no son del todo esperanzadores, están surgiendo un gran número de nuevas tecnologías que podrían solventar este problema en gran medida.

Uno de estos avances tecnológicos es la generación de hidrogeno mediante electrolisis del agua usando ánodos hechos de nanotubos de carbono (“Hydrogen generation by water electrolysis using carbón nanotube anode”) que aumentan el rendimiento o, mejor dicho, reducen la energía necesaria para generar dicho hidrógeno. Estas investigaciones han sido llevadas a cabo en colaboración por diversas universidades de Estados Unidos y la India por P.K Dubei, A.S.K Sinha y S. Talapatra, entre otros.

Otra de las investigaciones que prometen mucho al aumento de rendimiento se está produciendo en el INET (Institute of nuclear and new energy technology) en China, por Yu Bo , Zhang Wenqiang, Xu Jingming y Chen Jing.

Este nuevo avance promete rendimientos muy elevados a partir del uso de una técnica llamada electrolisis de vapor a alta temperatura. La técnica utiliza un sistema HTSE (high temperatura high electrolisis) conjuntamente a la tecnología SOEC. Este sistema está proyectado para la generación de hidrogeno a gran escala de manera muy eficiente (con valores cercanos al 90%), aprovechando la energía nuclear.

### 3.2.3 TRANSPORTE DE HIDRÓGENO EN TANQUES PARA CONSUMO EN EL MOTOR.

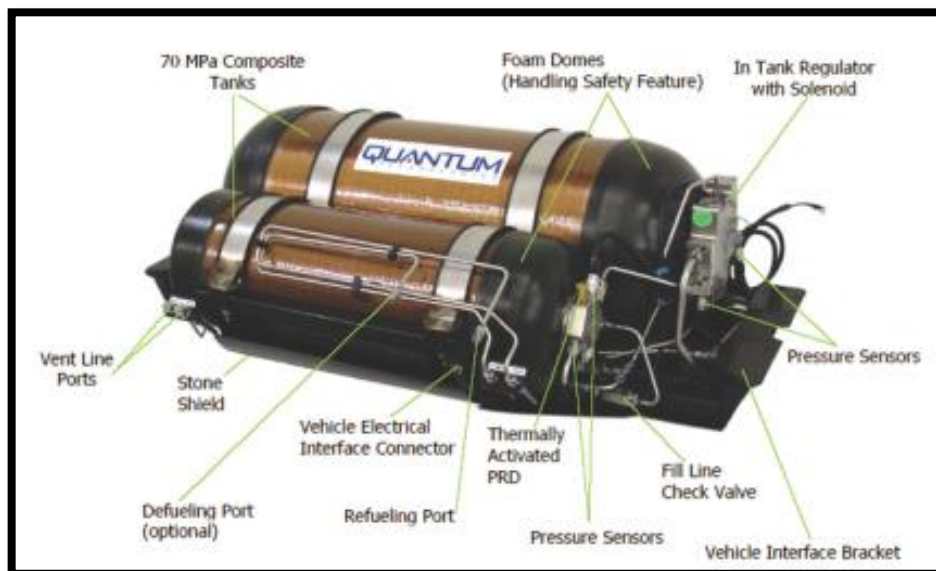
Este sistema consistiría en trasladar el problema de la obtención del hidrógeno al exterior del barco y situarlo en tierra. Se utilizaría la misma tecnología de hidrógeno quemado conjuntamente con el gasoil pero obteniendo el hidrógeno mediante repostaje en algún lugar concreto, tal como se hace actualmente con los combustibles fósiles.



El hidrógeno sería suministrado mediante algún tipo de estación de servicio dispensadora de hidrógeno instalada en el puerto, similar a una hidrogenare de las instaladas actualmente en tierra. Estas hidrogenaras podrían obtener el hidrógeno por electrolización del agua con la energía eléctrica renovable excedente de los parques eólicos, las centrales solares o nucleares.

Los principales problemas que presenta este problema serían el coste del hidrógeno (a diferencia de un sistema autónomo instalado en el buque se debería pagar el litro de petróleo), el almacenaje y los costes operativos de este almacenaje en recipientes a presión y que dichas hidrogenaras o estaciones de servicio, deberían estar en el mismo puerto, convirtiendo en imposible la implementación de este tipo de servicio a corto plazo.

Como aspectos positivos del sistema cabe destacar la facilidad de instalación de los dispositivos de almacenamiento en la embarcación de recreo o buque frente al diseño de una instalación de generación de generación totalmente autónoma.





## 3.3 METODOS DE INTRODUCCIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL MOTOR.

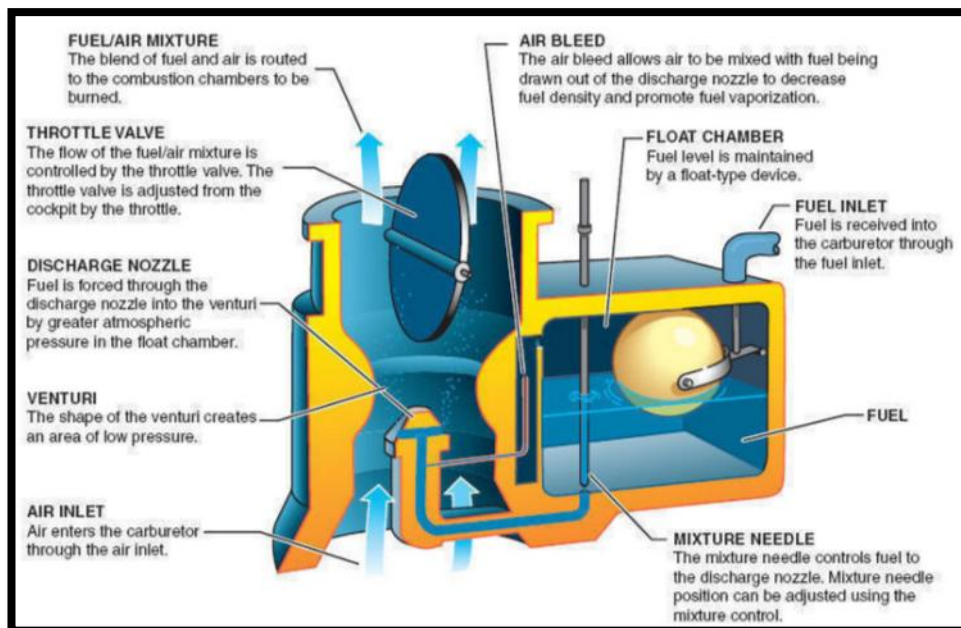
### 3.3.1 HYDROGEN ENRICHMENT (ENRIQUECIMIENTO CON HIDRÓGENO) Ó CARBURACIÓN.

Esta técnica consiste en el enriquecimiento del aire mediante un carburador de venturi/gas.

Además de resultar el método más simple, es el que mejor permite pasar de un motor de gasolina a un motor de hidrógeno.

Otra ventaja que supone emplear la carburación en un motor de combustión interna de hidrógeno es que no se requiere una presión de suministro del combustible tan elevada como en otros métodos de suministro.

El inconveniente de la carburación es que resulta más susceptible a la combustión irregular, problemas de preencendido y retroceso de llama. Asimismo, a mayor cantidad de mezcla aire/hidrógeno dentro del conducto de admisión agrava los efectos del preencendido.



### 3.3.2 SISTEMAS DE INYECCIÓN POR CONDUCTO O EN COLECTOR (PORT/MANIFOLD FUEL INJECTION).

El hidrógeno puede ser inyectado en el conducto de admisión usando inyectores, ya sea operados mecánica o electrónicamente.

Si los inyectores son accionados mecánicamente, se podría hablar de sistemas de inyección a volumen constante (CVI, *Constant Volume Injection*). Estos sistemas utilizan un dispositivo mecánico accionado por levas para elegir el instante en el cual se debe inyectar hidrógeno en cada cilindro.

Los inyectores electrónicos, por su parte, tienen un diseño más robusto con un mayor control sobre los tiempos de inyección y su duración. Además, resultan más adecuados para funcionar en condiciones de alta velocidad.

Cuando se utilizan sistemas electrónicos para el control de los momentos de inyección, se habla de sistemas de inyección electrónica de combustible (EFI, *Electronic Fuel Injection*) este tipo de inyector calcula la cantidad de hidrógeno que debe introducirse en cada cilindro.

Este sistema utiliza inyectores electrónicos de combustible individuales (válvulas solenoides) para cada cilindro. Mientras que el sistema CVI utiliza la sincronización constante y una presión variable en el conducto del combustible, los sistemas EFI utilizan una sincronización variable y una presión constante en dicho conducto.

La posición del inyector en el colector o conducto determinará si el tipo de introducción del carburante en el cilindro se trata de un PFI ó un MFI (Port fuel injection o Manifold fuel injection system).

Se tratará de un PFI si se realiza la inyección justo en los orificios antes de la válvula de admisión de cada cilindro del motor. Por otro lado, los sistemas MFI inyectan el H<sub>2</sub> bastante antes de la válvula, en el colector anterior a los conductos individuales de cada admisión, donde se repartirá la mezcla hacia los cilindros posteriormente.





Para ambos sistemas, fuente de encendido del hidrógeno serán combustible Diesel o éters.

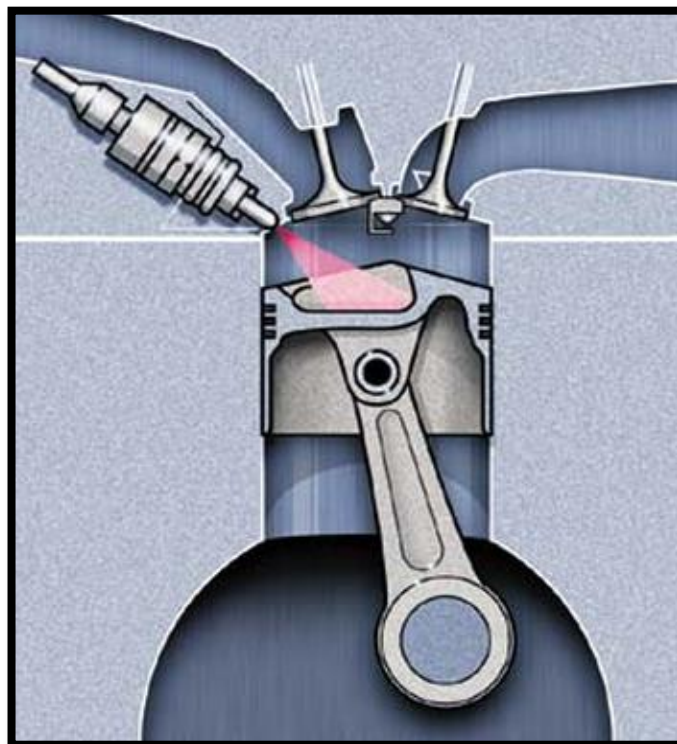
La presión de suministro a la entrada por el orificio de admisión tiende a ser mayor que en un sistema de carburación o en un sistema de inyección central, pero menor que en los sistemas de inyección directa.

Otra de las ventajas de la inyección frente a la carburación es que los tiempos de inyección son más adecuados, pudiéndose eliminar los problemas de preencendido y del retorno de la llama.

Esto es debido a que normalmente, el combustible se inyecta en el conducto después del inicio de la carrera de admisión. De esta manera se reducen las posibilidades de que se produzca el preencendido del hidrógeno, ya que el aire que haya entrado en la cámara de combustión habrá enfriado algo el recinto y por consiguiente todos aquellos puntos o zonas calientes que pudieran comportarse como fuente de ignición.

En este sistema, el aire se suministra al motor por separado al inicio de la carrera de admisión, para, como ya se ha mencionado anteriormente, diluir los gases residuales y refrescar cualquier punto caliente que haya podido quedar. Puesto que en el conducto de admisión habrá menos gas (aire o hidrógeno) en cualquier instante, cualquier preencendido que se produzca será mucho menos grave.

### 3.3.3 INYECCIÓN DIRECTA (In-cylinder injection)



En los sistemas de inyección directa, el hidrógeno es inyectado directamente dentro de la cámara de combustión con la presión requerida al final del tiempo de compresión.

Como el hidrógeno tiene una difusión rápida la mezcla de hidrógeno se enciende instantáneamente. Suele ser un sistema que usa para el encendido tanto la compresión como bujía.

Mediante la inyección directa se obtienen rendimientos mayores que con los sistemas Port injection y los sistemas Manifold, siendo el que mayor eficiencia tiene.

Existen dos tipos de inyectores usados en los sistemas de inyección directa. Uno de ellos es el inyector directo de baja presión o LPDI ( low-pressure direct injector) y el otro es el inyector directo de alta presión o HPDI (high-pressure direct injector.).

Los inyectores de baja presión inyectan el combustible tan pronto como la valvula de admisión se cierra y la presión es baja en el interior del cilindro, mientras que los de alta presión realizan esta inyección al final de la carrera de compresión.

El mayor problema relacionado con el uso de los sistemas de inyección directa es que este debería poder soportar una temperatura de combustión muy alta, para así evitar la corrosión del inyector debido a los gases de escape. La lubricación de este tipo de inyectores también hace más complicada la implementación de estos.

### 3.4 EMISIONES EN LOS MOTORES FUNCIONANDO CON HIDRÓGENO Y CON EL USO SISTEMAS BI-FUEL HIDRÓGENO-DIESEL.

Son cuatro las emisiones significantes de los motores de encendido por compresión. Estas son los hidrocarburos (HC), el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NOx) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Un motor utilizando parcialmente hidrógeno como combustible reduce parcialmente la producción de óxidos de carbono, debido a que el hidrogeno no contiene carbono.

Sabiendo que hoy en día la mayoría del hidrógeno producido es mediante reformado de combustibles que contienen carbono, la generación de éste hidrógeno mediante fuentes renovables como la energía eólica y solar sería capaz de reducir estas emisiones a valores cercanos a cero.

En pruebas de un motor de hidrógeno, no se generaron emisiones significantes emisiones de CO y CO<sub>2</sub> en la combustión del hidrógeno. Las emisiones que se midieron fueron debidas al lubricante en las paredes del cilindro. De la misma manera, el producto de una completa combustión de hidrógeno es completamente agua. [Eichlseder and Freymann 2003].

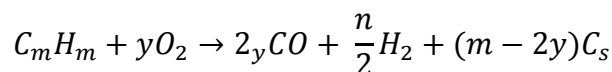
Los NOx, por su parte, son un problema para los motores que usan hidrógeno como combustible mediante encendido por compresión.

Aún así, se han registrado descensos en estas emisiones operando el motor con hidrógeno y diesel (siendo el hidrógeno el combustible principal), respecto al uso de diesel solamente.

#### 3.4.1 EMISIONES DE HUMOS E HIDROCARBUROS

La composición de los humos depende del combustible que se usa y de las condiciones de combustión en que se quema éste. Las partículas del humo se componen generalmente de cenizas o carbonilla, generada por el carbono que se encuentra en el carburante.

La reacción de la formación de humo es la siguiente:



Donde, si m es mayor a 2y (m>2y), el rango C/O es mayor a la unidad, produciendo humo. Así pues, Si la reacción de combustión tiene una alta disponibilidad de oxígeno, esta generará una alta temperatura produciendo muy poco humo.

Generalmente, debido a que no existe una combustión ideal, hay presencia de hidrocarburos inquemados que suelen ser arrastrados por el mismo humo. Estos

inquemados organicos producidos por la combustión incompleta del combustible sigue la equación:

$$\frac{d[HC]}{dt} = -6,7 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-18735}{T}\right) x_{HC} x_{O_2} \left(\frac{p}{RT}\right)$$

En la que  $x_{hc}$  y  $x_{O_2}$  son las fracciones molares de hidrocarburos y oxígeno,  $t$  el tiempo en segundos,  $T$  la temperatura en Kelvin. El aumento de Hidrocarburos es debido al empobrecimiento de la mezcla y los mayores tiempos de encendido.

Por otro lado, la alta temperatura de los humos, también inducirá la producción de óxidos de nitrógeno (NOx) y si existe presencia de azufre, se generará dióxido de azufre. En caso de combustión incompleta generará sulfuro de hidrógeno.

Cuando se quema combustible diesel, se forma una gran cantidad de carbonilla en la zona del spray rica en combustible. Esto ocurre incluso en mezclas con exceso de aire. Después de que se han formado estas partículas, durante el periodo de inyección/evaporación del combustible, la mayor parte de ellas se queman con el final de la inyección. Sin embargo, esta reacción es entre un sólido y un gas, la cual es mucho más lenta que una reacción típica gas-gas. Además, al final de la inyección la temperatura de la mezcla disminuye porque el motor está en la etapa de expansión, por lo que la carbonilla tiende a enfriarse y depositarse en el conjunto pistón-cilindro o eliminarse por el escape. Cuando el motor funciona con defecto de aire se forman mucha más carbonilla y emisiones de humo en el motor.

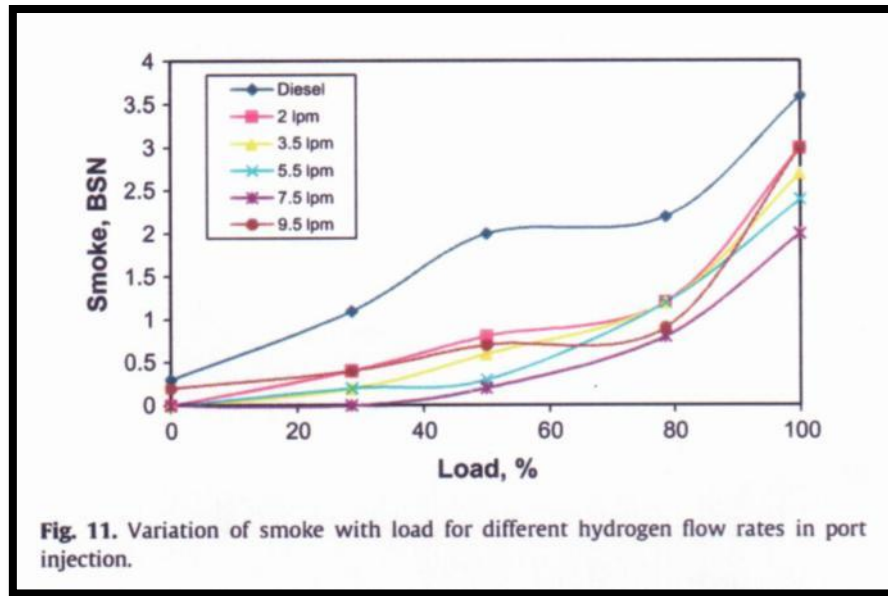
Si la duración de la combustión ha sido grande la presencia de hidrocarburos quemados y CO será menor

Las partículas de humo se pueden clasificar en tres tipos según su tamaño:

1. Modo de núcleo: Con un radio geométrico entre 2,5 y 20 nm. Este modo es muy probable que forme condensaciones de partículas mayores
2. Modo de acumulación: Que engloba coagulaciones de partículas en modo núcleo de entre 75 y 250 nm.
3. Modo “grueso”: serían las partículas con un radio micrométrico mayor.

En los sistemas de combustión dual de combustible diesel e hidrógeno, se da un descenso de la liberación de partículas, siendo menores estos niveles de carbonilla cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno que se inyecta, para cualquier caudal de hidrógeno, aunque suele existir un caudal óptimo en que con menor cantidad de hidrógeno se consiguen las mismas concentraciones de humo. Esta disminución se da porque a mayor cantidad de hidrógeno se disminuye la fracción molar de carbono, limitando la generación de carbonilla.

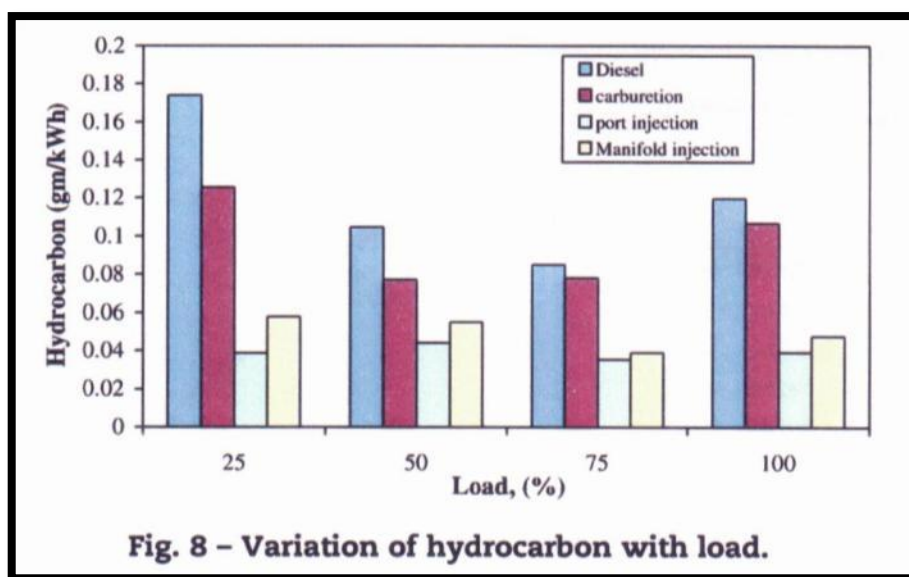
En la siguiente imagen, se muestra la gráfica de humos-carga del motor extraída de un experimento realizado por N.Saravanan y G.Nagarajan para Applied Energy en 2009. La unidad BSN utilizada corresponde a una unidad específica para los humos del instrumento utilizado para la medición, de la marca Bosch.



Por otro lado, para las emisiones de hidrocarburos, según la revisión de la literatura, se produce unas mayores concentraciones de estos con la inyección de hidrógeno dependiendo del método de inyección de éste en el motor.

Si la inyección se introduce mediante el sistema PFI (port fuel injection) se producen mayores concentraciones de hidrocarburos respecto al diesel cuanto mayor es el caudal de éste.

Asimismo, si se utiliza el método de inyección directa en el motor las concentraciones de hidrocarburos también son menores para el método de combustión dual hidrogeno-diesel.



### 3.4.2 EMISIONES CO y CO<sub>2</sub>

El monóxido de carbono es un gas cuya fórmula química es CO, es inodoro, incoloro, inflamable y altamente tóxico. Se produce por la combustión incompleta de los hidrocarburos.

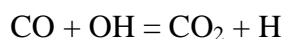
La formación de CO en la combustión de hidrocarburos, el radical que se obtiene sigue la siguiente reacción, convirtiéndose en CO:



De donde R es el radical del hidrocarburo. Se entiende como radical del hidrocarburo o hidrocarburo radical a los compuestos en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido extraídos. No puede existir en solitario, así que se recombinará con elementos para formar nuevos compuestos.

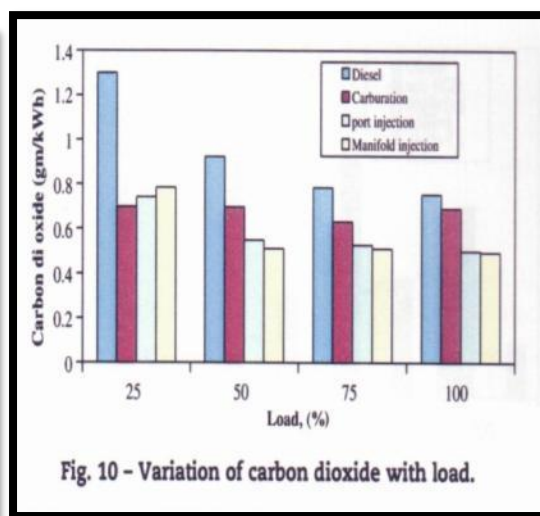
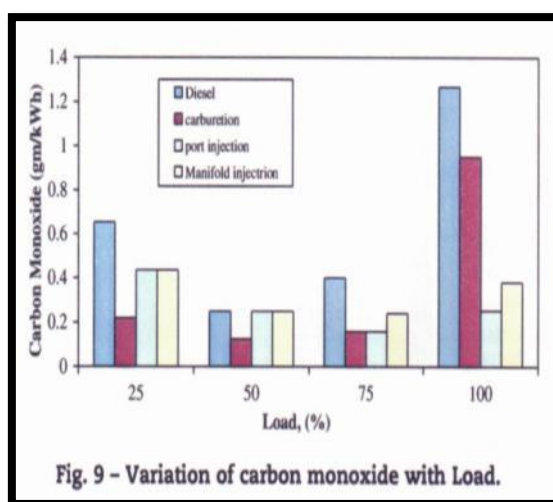
Cuando el CO se oxida da lugar a dióxido de carbono. El dióxido de carbono es un gas cuyas moléculas están compuestas por dos átomos de oxígeno y uno de carbono. Su fórmula química es CO<sub>2</sub>.

La oxidación de CO a CO<sub>2</sub> sigue la reacción:



Esta oxidación se produce en función de la cantidad de oxígeno disponible durante la combustión. En general cuando se opera en modo dual con hidrógeno-diesel e inyección en conducto la mezcla es ligeramente más rica que en la combustión con diesel solamente. Esto se traduciría en unos niveles de CO mayores debido a la oxidación.

Aún así, los niveles de CO inferiores en los motores que trabajan con los dos combustibles simultáneamente a causa de que el hidrógeno no dispone de carbono en su fórmula evitando así su formación. Así pues, a mayor cantidad de hidrógeno, menores emisiones de CO. De igual manera, se produce un descenso en los niveles de CO<sub>2</sub>.



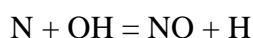
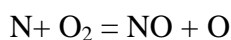
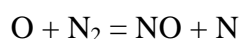
### 3.4.3 ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO<sub>x</sub>).

Los NO<sub>x</sub> son un término genérico que hace referencia a un grupo de gases muy reactivos, generalmente el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), que contienen nitrógeno y oxígeno en diversas proporciones.

Los óxidos de nitrógeno se forman cuando se quema combustible y son incoloros e inodoros. Sin embargo, el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), un contaminante común, forma en el aire junto a las partículas en suspensión una capa entre rojiza y marrón que cubre muchas zonas urbanas.

Generalmente, NO<sub>x</sub> se clasifican en térmicos, combustibles y “prompt”. Los térmicos se forman a partir de la reacción del nitrógeno del aire y el oxígeno. Se producen en la combustión y tienen una dependencia exponencial en función de las temperaturas y del exceso de aire. Los NO<sub>x</sub> combustibles se generan con la reacción del nitrógeno del combustible y el oxígeno, mientras que los “prompt” son una relativamente pequeña cantidad de óxidos de nitrógeno formados por unas reacciones no muy conocidas.

Los mecanismos de Zeldovich para la formación de Óxido nítrico siguen:



Con ayuda de las altas temperaturas, el NO se oxida generando el NO<sub>2</sub>.

En la atmósfera, los óxidos de nitrógeno pueden contribuir a la formación de ozono fotoquímico (smog o niebla contaminante) y tener consecuencias para la salud. También contribuye al calentamiento global y puede provocar lluvia ácida.

Sin duda alguna, los óxidos de nitrógeno son las emisiones que hacen cuestionarse más seriamente la inyección del hidrógeno en el motor conjuntamente con diesel y son el mayor problema a solucionar, al menos en lo que a pequeñas cantidades se refiere.

Si bien con cantidades de hidrógeno mayores al 65% se produce una disminución muy importante de estas emisiones, a cantidades que engloban alrededor del 0% a 10%, dependiendo del motor, se produce un pequeño aumento de los óxidos de nitrógeno, mientras que este crecimiento es mucho mayor a partir de cantidades superiores al 15-20%.

En todo caso, se deben tomar medidas para evitar la formación de NO<sub>x</sub> o, si ya se han formado, conseguir reducirlos en gran medida. Las medidas más intuitivas para la reducción de NO<sub>x</sub> son aquellas que intentan reducir la temperatura en la combustión, ya sea retrasando los inicios de la inyección de combustible (mediante unidades de control electrónico, ECU) o introduciendo agua en el motor, para que absorba calor.

Para introducir agua en la cámara de combustión se puede emulsionar esta con el carburante, enriquecer el aire introduciéndolo mediante arrastre o simplemente, utilizar un dispositivo que inyecte el agua directamente al cilindro.

Otros sistemas más sofisticados son la recirculación de gases de escape (ERG, Exhaust Gas Recirculation) y la reducción catalítica selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction), que reducen las emisiones de estos gases mediante distintos mecanismos.

## 3.5 REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE NO<sub>x</sub>

### 3.5.1 MEDIANTE RE- AJUSTE DE LA “ENGINE CONTROL UNIT” - ECU

Una centralita electrónica, también conocida como unidad de control electrónico o ECU (del inglés engine control unit), es un dispositivo electrónico normalmente conectado a una serie de sensores que le proporcionan información y actuadores que ejecutan sus comandos.

Este dispositivo, también conocido como PCM (power-train control module) es un tipo de control electrónico que determina la cantidad de combustible, los tiempos de encendido y otros parámetros que un motor de combustión interna necesita para mantenerse en funcionamiento. El aparato lee los valores dispuestos por los sensores (velocidad del motor, etc) y calcula cuales han de ser las acciones a realizar.

Antes de la existencia de las ECU's la mezcla de aire/combustible, los tiempos de inyección o de encendido eran controlados mediante sistemas mecánicos y neumáticos.

En lo referente a la disminución de óxidos de nitrógeno, se ha determinado que se obtienen mejores resultados inyectando el combustible diesel a los 23° de cigüeñal antes del punto muerto superior, mientras que la inyección óptima del hidrógeno se da a 5° de cigüeñal antes del fin de la carrera de inyección.

La duración de esta inyección óptima para ambos combustibles es de 30° de cigüeñal. [ N.Saravan, G. Nagarajan, “Performance and emission studies on port injection of hydrogen with varied flow rates with Diesel as an ignition source, 2010].



### 3.5.2 ENRIQUECIMIENTO DEL HIDRÓGENO MEDIANTE DYETHIL ETHER (DEE).

Además de hidrógeno, se pueden introducir otras sustancias al motor. Estas sustancias, en función de las proporciones o de sus formulas químicas reaccionarán dando lugar a efectos diversos. Una de las sustancias que se pueden introducir en el motor es el dietiléter o éter etílico.

El éter etílico, o dietiléter es un éter líquido, incoloro, muy inflamable, con un bajo punto de ebullición, de sabor acre y ardiente.

Es más ligero que el agua (su densidad es de  $736 \text{ kg/m}^3$ ), sin embargo su vapor es más denso que el aire ( $2,56 \text{ kg/m}^3$ ). El éter etílico hierve con el calor de la mano ( $34,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y se solidifica a  $-116 \text{ }^\circ\text{C}$ .

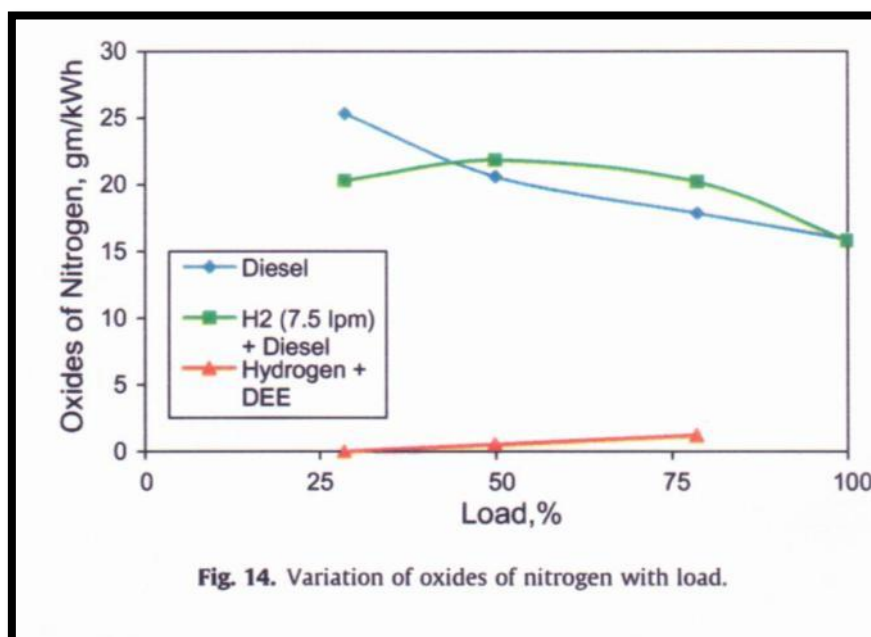
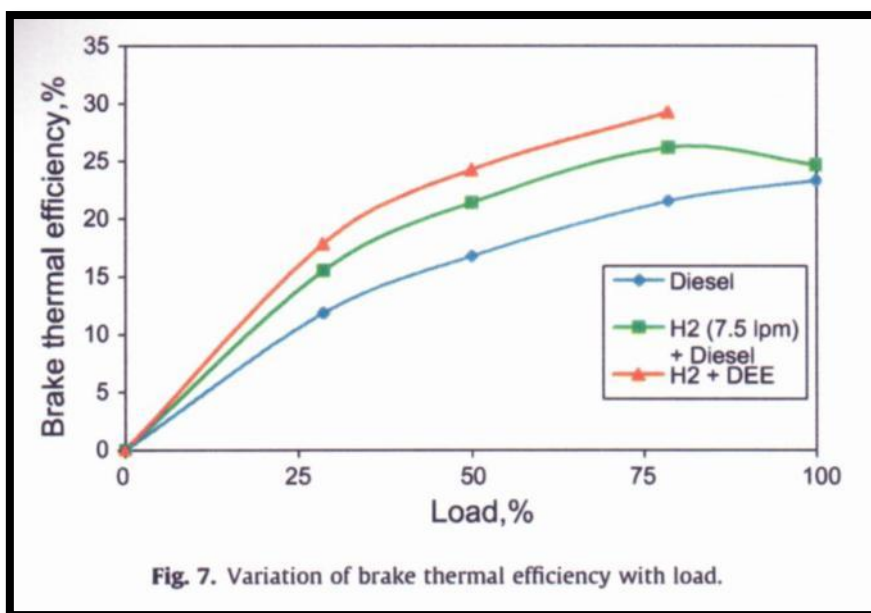
Es un buen disolvente de las grasas, azufre, fósforo, etc. Tiene aplicaciones industriales como disolvente y en las fábricas de explosivos.

Sl. No.	Properties	Diesel	Hydrogen	DEE
	Formula	$\text{C}_n\text{H}_{1.8n}\text{C}_8\text{--C}_{20}$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
1	Auto ignition temperature (K)	530	858	433
2	Minimum ignition energy (mJ)	–	0.02	–
3	Flammability limits (volume % in air)	0.7–5	4–75	1.9–36.0
4	Stoichiometric air fuel ratio on mass basis	14.5	34.3	11.1
5	Molecular weight (g mol)	170	2.016	74
6	Limits of flammability (equivalence ratio)	–	0.1–7.1	–
7	Density at 160 C and 1.01 bar ( $\text{kg/m}^3$ )	833–881	0.0838	713
8	Net heating value MJ/kg	42.5	119.93	33.9
9	Flame velocity (cm/s)	30	265–325	–
10	Quenching gap in NTP air (cm)	–	0.064	–
11	Diffusivity in air ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	–	0.63	–
12	Octane number			
	Research	30	130	–
	Motor	–	–	–
13	Cetane number	40–55	–	>125
14	Boiling point (K)	436–672	20.27	307.4
15	Viscosity at 15.5 °C, centipoise	2.6–4.1	–	0.023
16	Vapour pressure at 38 °C kPa	Negligible	–	110.3
17	Specific gravity	0.83	0.091	–

En experimentos realizados en la universidad Anna de Chennai se realizaron diversas pruebas en las que se inyectaba conjuntamente en un motor diesel y éter etílico.

Los resultados de las investigaciones fueron muy superiores a lo esperado. En dicho estudio se determinó que la eficiencia térmica en el freno con hidrógeno y diesel aumentaba un 20% respecto al valor base (el del diesel en solitario), pero que en contraposición los óxidos de nitrógeno (NOx) sufrían un aumento del 13% comparado con el diesel.

Mediante la introducción del dietiléter se conseguían eficiencias del 30% con unas muy significantes reducciones en los NOx.



Se determinó que el momento para inyectar el éter etílico en el colector de admisión es 40° de cigüeñal después del inicio de la carrera de aspiración.

Estos resultados, se deben en gran parte a la baja temperatura de evaporación e ignición del dietiléter, mucho inferior a la del hidrógeno y en menor medida para el diesel.

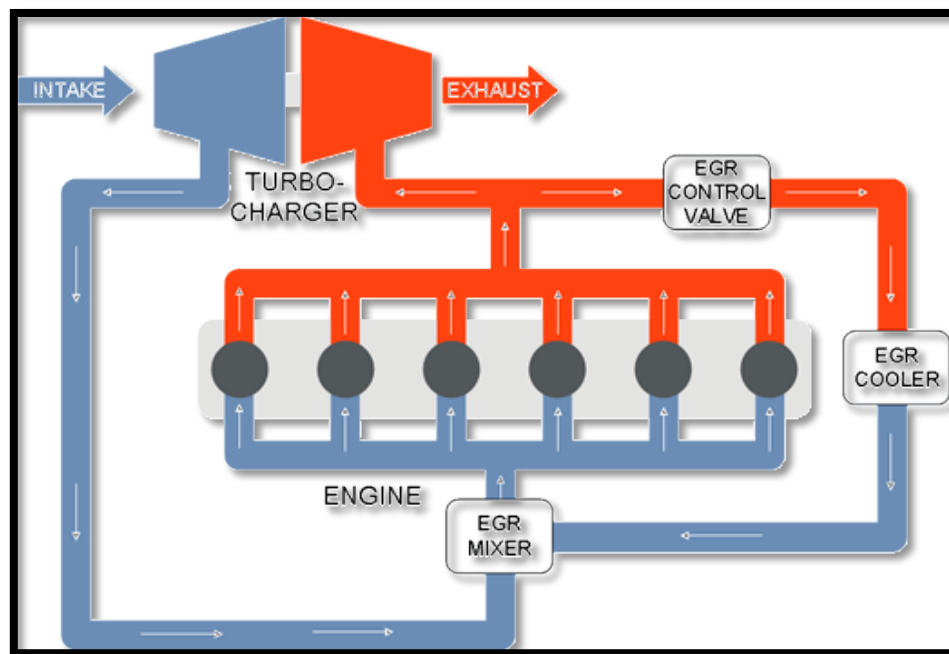
Al evaporarse antes, absorbe parte del calor del motor disminuyendo la temperatura al inicio del ciclo, además, con su pronta combustión se limita el oxígeno de la mezcla para la combustión del diesel y el hidrógeno, empobreciendo la mezcla pero dificultando las posibles reacciones causantes de los óxidos de nitrógeno

### 3.5.3 EXHAUST GAS RECIRCULATION – EGR

El sistema de recirculación de gases de escape controla las emisiones de NO<sub>x</sub> manteniendo la temperatura de la cámara de combustión a una temperatura inferior a la temperatura a la cual se forman los NO<sub>x</sub> mediante la recirculación de una cantidad pequeña de gases de escape (20-30% como máximo). Entonces, la combinación del nitrógeno con el oxígeno no puede hacerse por falta de temperatura en los gases.

El principio de funcionamiento es la reintroducción de los gases de escape otra vez en el interior del colector de admisión, que se mezcla con el aire “fresco” y se diluye en este reduciendo el contenido en oxígeno que puede reaccionar con el combustible, reduciendo la temperatura pico.

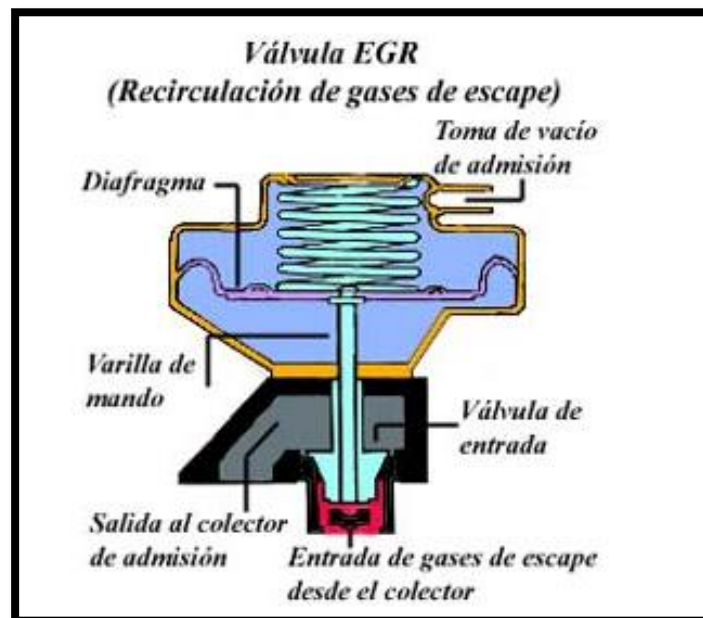
Los gases de combustión recirculados deben ser enfriados antes de ser reintroducidos con tal de mejorar la eficiencia volumétrica del motor, a su vez mejorando la potencia obtenida respecto a una recirculación sin enfriamiento.



Mecánicamente, consiste en una válvula (llamada válvula EGR) que permite el paso de un porcentaje de los gases de escape al colector de admisión según las condiciones de funcionamiento del motor.

Dicha recirculación se produce cuando el motor funciona en regímenes estacionarios a carga parcial.

Estas válvulas consisten básicamente en un diafragma que acciona una válvula de aguja. La gran mayoría de las válvulas EGR son del tipo normalmente cerradas en las que cierre constante se garantiza mediante un resorte. El vacío es aplicado en la parte superior del diafragma el cual vence la tensión del resorte y hace que la válvula abra o cierre. La manera más simple para la creación de este vacío es mediante el vacío de admisión.



Asimismo, existen EGR de pulso controlado. Esto significa que los pulsos eléctricos cortos son enviados por la ECU y la válvula se abre y cierra mediante un solenoide. El solenoide abre y cierra la válvula de vacío aplicada a la válvula EGR. Este sistema permite un control más preciso de los tiempos de abertura de la válvula, obteniendo mejores resultados.

Otro tipo de EGR pueden ser las que disponen de tarjetas electrónicas integradas, que funcionan de manera similar a las convencionales. El solenoide interno está normalmente abierto. Lo que ocasiona que la señal de vacío escape directamente a la atmósfera cuando no está siendo controlada por la ECU. De igual manera que las anteriores la válvula solenoide controla la toma de vacío de la válvula EGR.

Actualmente existen válvulas EGR digitales, las cuales funcionan independientemente del vacío del múltiple de admisión. Estas válvulas poseen tres orificios, los cuales son

abiertos y cerrados eléctricamente por medio del solenoide, los cuales son controlados por la ECU.

Tal y como se puede concluir del estudios realizados en la Universidad Anna de Chennai en 2007 sobre el uso de esta tecnología para motores bifuel de hidrógeno y diesel (“An experimental investigation on hydrogen as a dual fuel for diesel engine sistem with exhaust gas recirculation technique”), mediante el uso de la EGR se consigue una mejor economía de combustible y reducciones de hasta el 25% de los NOx. Sin embargo, se producen aumentos en las emisiones de CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos.

Aún y las desventajas del sistema frente a un sistema dual en lo referente a óxidos de carbono, las emisiones son inferiores a las generadas por un motor únicamente diesel, convirtiendo la implementación de este sistema en una buena opción para mejorar medioambientalmente los motores diesel existentes.

### 3.5.4 SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR)

El SCR (de Reducción Catalítica Selectiva en inglés) es una de las tecnologías más eficientes para reducir los óxidos de nitrógeno. Esta tecnología está ampliamente usada en plantas de generación, turbinas de gas y motores marinos.

En este sistema, el agente de reducción es inyectado dentro del sistema SCR. La distancia entre el inyector y el sistema SCR debe ser tal que permita la vaporizar el agente reductor para crear una mezcla homogénea con los gases de escape y se forme la reacción.

Existen varios catalizadores para que se produzca la reacción de reducción de No<sub>x</sub>, tales como etileno, queroseno, N-hexano, amoníaco y otros derivados de hidrocarburos.

El amoníaco suele ser una de las sustancias más usadas para este fin. El problema del uso de amoníaco como agente reductor es su toxicidad. Además, el amoníaco posee la desventaja de que es corrosivo.

Para mitigar estos problemas, se usa una solución acuosa con urea como agente reductor debido a que se puede descomponer fácilmente en amoníaco gracias al mismo calor desprendido de los gases exhaustación.

Como la solubilidad de la urea en el agua es muy grande, se suele almacenar una gran concentración de urea en un tanque y se libera para que se diluya en el mismo conducto de los gases de escape.

El sistema SCR consiste en la aplicación de un catalizador para aumentar la reducción de los NOx. En el pasado, se han hecho estudios y experimentos con diferentes catalizadores en motores Diesel y el catalizador que suele dar los rendimientos más elevados es la zeolita.

La posición del convertidor catalítico se decide en función de los ratios de flujo de los gases de escape y sus temperaturas, e intentando no comprometer el rendimiento de conversión, buscando siempre que sea máximo.

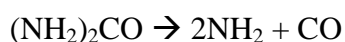
Aun conociendo las ventajas de los sistemas SCR, cabe mencionar encarecidamente que dichos sistemas presentan problemáticas con los catalizadores si existe agua en el conducto. Esto es debido a la sensibilidad que presenta la zeolita al agua.

Con el uso de zeolita, a un aumento del 10% de agua se producen pérdidas de conversión de hasta el 13%. [Yi Hs, Min K, Kim Es. "The optimized mixture formation for hydrogen fuelled engine. International Journal of Hydrogen Energy"].

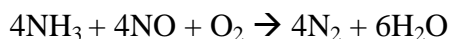
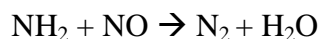
Por otro lado, como alternativa a las zeolitas se pueden aplicar catalizadores basados en óxidos metálicos, que ofrecen rendimientos similares y no son sensibles al vapor de agua. Concretamente, de entre todos los catalizadores de este tipo, se ha estudiado que los de óxido férrico son los que dan rendimientos comparables a las zeolitas (Naber y Siebers 1998).

Las reacciones que se dan en los sistemas SCR pueden ser tan variadas como tipos de reductores existan. No obstante, a continuación se presentarán las reacciones típicas de una solución de urea, que como se ha mencionado anteriormente, es uno de los agentes reductores más usados.

La solución de urea se inyecta en el flujo de los gases de escape, esta solución de agua y urea absorbe el calor y se descompone en amoníaco y dióxido de carbono a la temperatura de aproximadamente 150 °C. Esta reacción, conocida como hidrólisis, suele dar  $\text{NH}_3$  y además  $\text{NH}_2$ , (conocido como grupo amino) tal como se muestra en las reacciones:



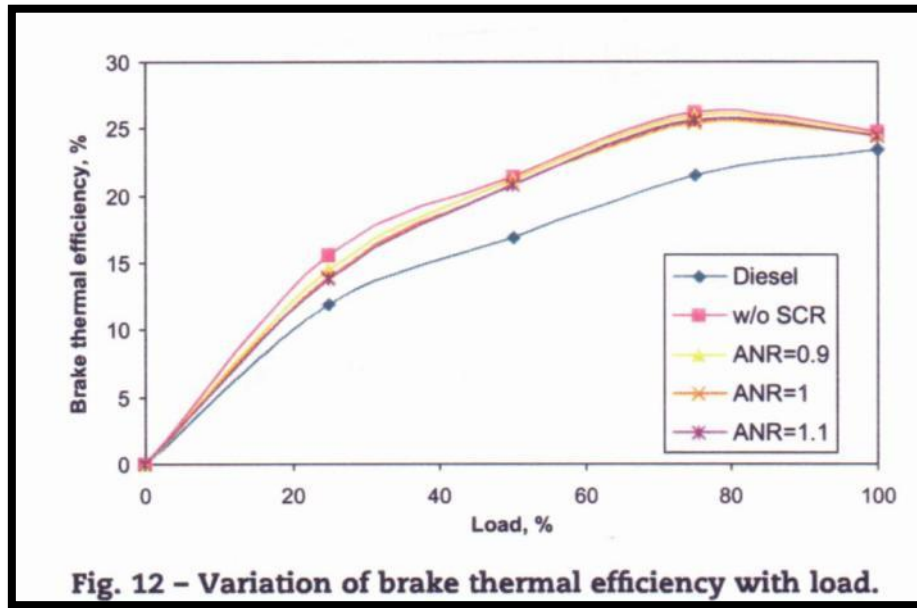
Seguidamente a estas reacciones, el  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_2$  reaccionan con el  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$  presente en los gases de la combustión formando  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (vapor):



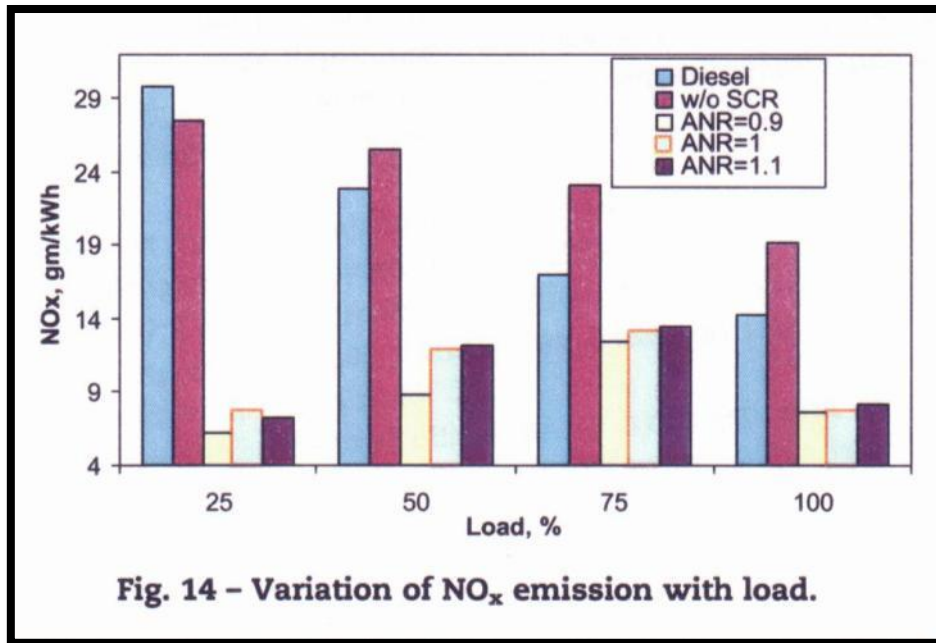
Comparado con los motores diesel convencionales, el uso de hidrogeno y diesel como combustible genera vapor de agua en altas cantidades. Así pues, cierta cantidad de  $\text{NH}_3$  reaccionara directamente con el oxigeno en los gases, se convertirá en  $\text{N}_2$  y dejará el sistema. [Yi Hs, Min K, Kim Es. "The optimized mixture formation for hydrogen fuelled engine. International Journal of Hydrogen Energy"].



A parte de las reacciones principales del SCR, existen algunas reacciones no deseadas que pueden producirse como reacciones con el oxígeno, gas que se encuentra en ciertas cantidades en los gases de escape de los motores diesel. Estas reacciones provocarán emisiones secundarias o un consumo improductivo de amoníaco. Entre las emisiones secundarias estarían los mismos NOx haciendo, en cierta medida, que el sistema SCR no fuera necesario.



No obstante, en general se puede concluir que los motores operados con sistema dual fuel hidrógeno-diesel tienen una notable mejora en el rendimiento y en emisiones, siendo la técnica SCR adecuada para ser instalada en este tipo de motores y controlar efectivamente las reacciones NOx. [N. Saravanan, G. Nagarajan “An insight on hydrogen fuel injection techniques with SCR system for NOx reduction in a hydrogen-diesel dual fuel engine.”, 2009]



ANR es el rango entre el flujo de amoniaco y el flujo de NO<sub>x</sub>.



## 4 DISEÑO CONCEPTUAL DE UNA POSIBLE INSTALACION DE HIDRÓGENO-DIESEL.

---

Conceptualmente, se pueden clasificar las partes de una instalación que haga uso del hidrógeno en:

- 1- Producción
- 2- Almacenamiento y transporte
- 3- Uso del hidrógeno

En muchas aplicaciones intervienen las tres categorías. En el caso que se está estudiando en este proyecto, el almacenamiento no se tendrá en cuenta, puesto que el uso del hidrógeno será directo después de su generación.

Antes de llegar a una conclusión concreta en el diseño de la instalación, es preciso llegar a un mínimo de suposiciones que cumplirá la embarcación donde podría ser instalada una infraestructura de este tipo.

### 4.1 CÁLCULOS Y SUPUESTOS PREVIOS

Primeramente, se supondrá que la instalación será diseñada para ser usada en motores que utilicen diesel como combustible, o gasolina en su defecto (obteniendo con el segundo mejores resultados considerando los estudios de la NASA).

Esta preferencia se debe al gran número de estudios con resultados satisfactorios que utilizaban diesel e hidrógeno conjuntamente, aunque la teoría afirma que sería posible con cualquier combinación de combustibles.

Además está demostrado que los motores cuatro tiempos reducen en gran número las problemáticas derivadas del uso del hidrógeno como combustible, como son el retorno de la llama y los problemas de preencendido. Por este motivo, se estudiará un diseño para motores de esta tipología.

Para diseñar una instalación fuera aplicable a la mayoría de embarcaciones posibles mediante simples modificaciones se han buscado instalaciones de referencia de diferente naturaleza que utilizaran motores con las restricciones estimadas.

Se han valorado cuatro embarcaciones diferentes. De estos barcos, 2 utilizaban los motores diesel para la generación de electricidad y los otros dos, de menor envergadura, utilizaban esta tipología de motor para la propulsión.

La fuente para estas instalaciones de ejemplo ha sido la página web de Volvo Penta, que ofrece una especie de base de datos en la que muestra las aplicaciones reales de sus motores en el sector del transporte y embarcaciones de recreo.

Las instalaciones valoradas se han escogido al azar, intentando que sus funciones en el mar fueran lo más distintas posible entre ellas, con tal de valorar los distintos aspectos necesarios para el diseño de un sistema de alimentación de hidrógeno “standard”. Los buques de referencia seleccionados son:

- 1- La flota de buques cisterna Tanker Design 1961, consistente en 13 navíos con 149 metros de eslora y 16, 9 metros de manga, equipados con 2 grupos electrógenos D9MG - Stamford HCM534E (211 Kwe) y un D5A-T - Stamford UCM274C (62 Kwe , 50Hz)
- 2- El bulkcarrier Sunnanhav: buque con 113,5 metros de eslora y 15,85 metros de manga. Va equipado con 2 grupos electrógenos del tipo D12MG - Stamford HCM534C (388 kWe / 438 kVa @ 60 Hz) y un D5A-T - UCM274C (174 kWe / 93 kVA @ 60 Hz)
- 3- El megayate My Imbros, de 42 metros de eslora y 8,4 de manga. Utiliza dos motores diesel, modelo D16 MH (552kW @ 1900rpm) para su propulsión.
- 4- El remolcador INTO de 12,5 de eslora y 4,4 de manga, que lleva instalado un solo motor diesel, modelo D12 (331 kW @ 1800 rpm)

Se harán los cálculos para un D16 MH y un D12MG puesto que son los dos motores de mayor potencia de las instalaciones de referencia (uno para generación de energía y otro para propulsión).

Sabiendo el poder calorífico inferior del combustible diesel es 42700 kJ/kg y su densidad de 840 g/ litro y el poder calorífico del hidrógeno, que es de 120011 kJ/kg, se estimará la potencia eléctrica necesaria para generar un 5% de hidrógeno en energía.

El motor modelo D16, según los datos obtenidos, consume a máxima carga 150 litros de combustible diesel la hora, de donde se deduce que la energía obtenida es de:

$$150 \frac{\text{litros}}{\text{hora}} \cdot 42700 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}} \cdot 0,840 \frac{\text{kg}}{\text{litro}} = 5,38 \cdot 10^6 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}$$

El 5% de esta energía a la hora es:

$$5,38 \cdot 10^6 \frac{\text{KJ}}{\text{h}} \cdot \frac{5}{100} = 269000 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}$$

El poder calorífico inferior del hidrógeno es de 120.011 kJ/ kg:

$$120\,011 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{269000 \text{ KJ}} \cong 0,45 \frac{\text{h}}{\text{kg}}$$

Así pues se necesitarán 2,22 Kg de hidrógeno cada hora sustituir este 5% de energía diesel por motor.

La información obtenida de la web de la Asociación Española del hidrógeno, expone que la energía eléctrica necesaria para generar 1 kilogramo de hidrógeno cada hora es de 33,33 KW.

$$33,33 \frac{kW}{kg/h} \cdot 2,22 kg = 73,926 KWh \cong 74 KWh$$

Teniendo en cuenta los rendimientos globales de generación de hidrógeno según la fuente renovable de donde provenga la electricidad, se obtiene que la energía que deberá ser instalada para una instalación asistida mediante energía eólica será de (74KWh/ 0.5)  $\approx$  150 KWh por cada motor de dichas características (rendimiento global del 50% aproximadamente).

Por otro lado, si la fuente de electricidad es energía solar fotovoltaica deberán instalarse placas que proporcionen una potencia de (74KWh/ 0,12)  $\approx$  617 KWh por cada motor (rendimiento global estimado del 12%).

Finalmente, se han realizado los mismos cálculos para el modelo de motor D12 (grupo electrógeno) y las potencias requeridas para energía eólica han resultado de  $\approx$  110 KWh/motor y de  $\approx$  445 KWh/motor. La cantidad de hidrógeno requerida por cada motor es de 1,59 kg/h.

Como conclusión a estos cálculos y sabiendo las dimensiones de las embarcaciones se determina que este tipo de instalación tendrá muchas más posibilidades de ser instalada en un buque mercante para la alimentación de los motores de los grupos electrógenos, puesto que se requerirá menos caudal de hidrógeno y por tanto menos electricidad.

Además, al tener que producir esta electricidad mediante energías renovables se requerirá un espacio del que no se dispone en una embarcación de recreo, o si se dispusiera de él, el emplazamiento de unos aerogeneradores o placas fotovoltaicas no resultaría estético.

Así pues, se utilizará como ejemplo el buque Sunnanhav cuando se requiera seleccionar algún tipo de dispositivo para la instalación. Simplemente se usará a modo ilustrativo puesto que no se disponen más datos que los modelos de sus motores diesel, la eslora y la manga y que se trata de un granelero.

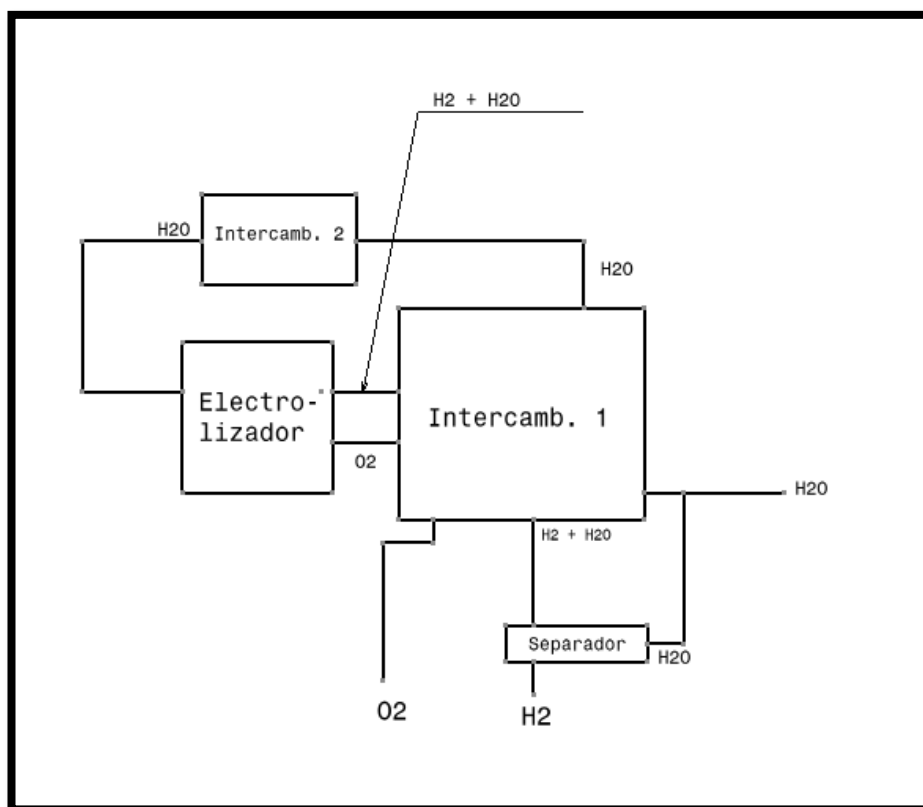
## 4.2 GENERADOR O FUENTE DE HIDRÓGENO.

Para el presente diseño se desestima la instalación de algún tipo de tanques o bombonas para el almacenaje de hidrógeno.

Ello no es debido a que no sea adecuado para la instalación, puesto que sería muy recomendable dado que se utilizan pequeñísimas cantidades de hidrógeno requiriendo depósitos de no mucho tamaño, sino que se debe a la inexistencia de una red de distribución de hidrógeno extendida, por lo que este sería difícil de conseguir el gas e incluso poco económicos. Además de los costes operativos de tanques de este tipo.

De esta manera, la producción de hidrógeno se dará en el mismo buque mediante un sistema de electrólisis capaz de proporcionar el caudal necesario para conseguir la energía calculada.

El electrolizador seguirá el esquema de un sistema típico de electrólisis alcalina. Este consistirá en las células de electrólisis, en un separador y dos intercambiadores de calor. Se ha escogido un sistema de este tipo puesto que permite la aplicación directa de cualquier fuente de electricidad, indistintamente de donde provenga, con mucha simplicidad en su instalación.



El intercambiador 1 cederá calor al agua de alimentación (a la vez que enfriará el hidrógeno y el oxígeno), igual que el intercambiador 2, aunque este segundo recibirá el calor de una fuente externa, como los gases de escape por ejemplo. En el separador se separará el hidrógeno y el agua que haya podido ser arrastrada, que volverá a ser introducida en el circuito de alimentación de agua.

Los límites de pureza que deberá ser capaz de proporcionar el generador de hidrógeno para el uso de este como combustible se encuentran en la norma ISO 14687 (Hydrogen fuel-product Specification ).

Tal como se puede comprobar en la tabla “Applications and Fuel types per ISO 14687”, el combustible usado para este tipo de uso será de la categoría 1A, combustible en

estado gaseoso para aplicación en motores de combustión interna. El valor necesario es del 98 % de pureza de la fracción molar.

**Table 1 Applications and Fuel Types per ISO 14687**

Fuel	Type	Grade	Anticipated Applications	Purity <sup>1</sup>
Gaseous	I	A	Internal combustion engines/fuel cells for transportation, residential/commercial appliances	98,0
	I	B	Industrial fuel, for use e.g. in power generation or as a heat energy source	99,90
	I	C	Aircraft and space-vehicle ground support systems	99,995
Liquid	II		Aircraft and space-vehicle onboard propulsion and electrical energy requirements, land vehicles	99,995
Slush	III		Aircraft and space-vehicle onboard propulsion	99,995
<sup>1</sup> Hydrogen purity given as a minimum percentage mole fraction.				

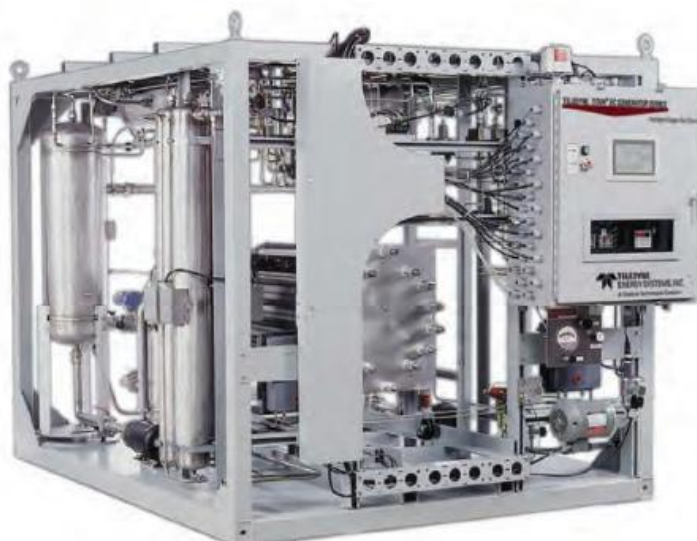
Sabiendo que una producción de hidrógeno de 1 kg/h es equivalente a 11,12 Nm<sup>3</sup> la hora. Se estima que la cantidad de hidrógeno necesaria para el motor D12 es de 1,59 kg/h:

$$1,59 \frac{kg}{h} \cdot 2 \text{ motores} \cdot \frac{11,12 Nm^3}{1 kg} = 35,3616 Nm^3 /h$$

Por tanto, se requerirá un sistema electrolizador que proporcione un mínimo de 36 metros cúbicos cada hora.

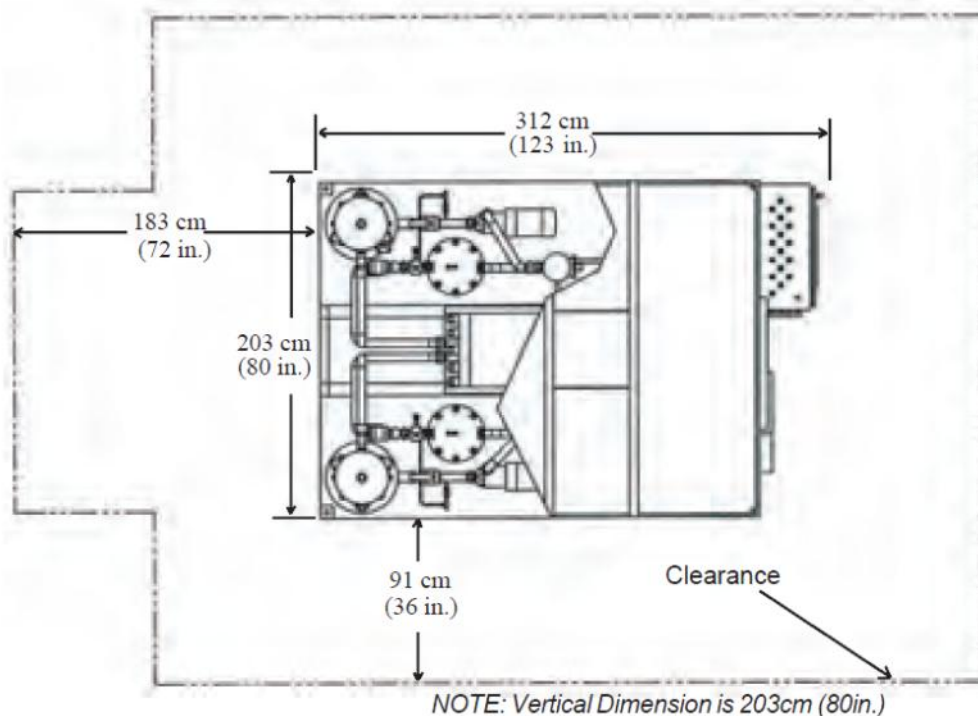
Existen diversas marcas comerciales de electrolizadores para uso industrial, como son De Nora S.A.P , Norsk Hydro, electrolyzer Corp. Ltd. , Teledyne Energy systems. General Electric.

El modelo escogido para la actual instalación es de la marca Teledyne Energy systems. Concretamente el modelo TITAN™ EC GENERATOR SERIES. Este modelo es capaz de proporcionar un caudal de hidrógeno de 28 a 56 Nm<sup>3</sup>/ hora, con un consumo de agua de alimentación de 27 litros a 56 litros. El agua refrigerante deberá tener una temperatura máxima de 40 °C y un caudal de un máximo de 189 lpm.



La presión de entrega del hidrógeno tiene un rango de aproximadamente 4,2 a 8,1 bar. La pureza de este hidrógeno es del 99,9998 %, mucho superior a la pureza requerida, con lo que si el rendimiento de la instalación es inferior por alguna razón ,existe un margen de algo más de un 1%.

Las dimensiones del siguiente electrolizador son de 312 X 203 X 203 cm, pero requiere de un espacio superior a este, tal como se muestra en la imagen (Clearance):



El emplazamiento de estos sistemas debe tener un espacio de seguridad respecto a otras instalaciones o personas, ya que de esta manera se pueden limitar los peligros de fuego, explosión o detonación. Además, este espacio provee una “protección” de los sistemas de hidrógeno en caso de que se produzca algún peligro derivado de alguna instalación cercana.

En el caso de este dispositivo, el fabricante proporciona las distancias necesarias explícitamente para dicho equipo. En general, se determina esta separación en función de la cantidad de hidrógeno que genera la instalación, siendo mayor la distancia a mayor caudal de hidrógeno capaz de proporcionar el aparato.

La norma ISO 15916 recomienda, además, colocar los tanques o sistemas de almacenamiento del hidrógeno gas o líquido en el exterior de la sala, nunca cercanos al electrolizador. En el caso que se está estudiando, esto no es necesario, ya que el consumo de hidrógeno será directo.

### 4.3 FUENTE DE ALIMENTACIÓN PARA ELECTRÓLISIS.

Tal como se ha concluido en el apartado 4.1 se necesitarán aproximadamente 110KWh para proporcionar energía al electrolizador mediante energía eólica y unos 445KWh para hacerlo de manera fotovoltaica. (220 KWh y 890KWh para alimentar de hidrógeno los dos motores).

Debido a los rendimientos estimados de dichas energías se considera más adecuado el uso de la energía eólica como fuente de electricidad principal para el generador de hidrógeno en el buque.

Se tendría que estudiar, dependiendo del tipo de barco donde se realizara una infraestructura de este tipo, si se puede generar esta energía de forma híbrida, proporcionando parte de la energía el viento y otra parte las placas fotovoltaicas, y en qué porcentaje estas tecnologías aportarían el total de potencia requerido.

Finalmente, después de una evaluación de los distintos aerogeneradores existentes que proporcionaran de 50 a 300KW, se ha determinado que se instalarán dos aerogeneradores de axis vertical de 250KW de potencia nominal.

Las razones de la selección de los aerogeneradores tipo VAWT (Vertical Axis Wind Turbine) son, en primer lugar el espacio que requieren este tipo de generadores para operar, mucho inferior al de los de eje horizontal y su simpleza de diseño, haciendo innecesarios elementos mecánicos o hidráulicos para realizar operaciones como la orientación hacia el viento.

El motivo de haber escogido dos aerogeneradores que suman 500KW de potencia nominal es debido a las desventajas de este tipo de aerogenerador, puesto que necesitan más fuerza del aire para funcionar. De esta manera, escogiendo un aerogenerador mayor, se ha reducido la velocidad del viento necesaria para conseguir los 220KW necesarios.

Estas turbinas eólicas deberán instalarse en un lugar donde pueda recibir flujo de aire de todas direcciones. De no ser posible realizar esto sin ninguna modificación, debería instalarse en una torre que tenga una altura suficiente como para superar los obstáculos y así recibir viento.

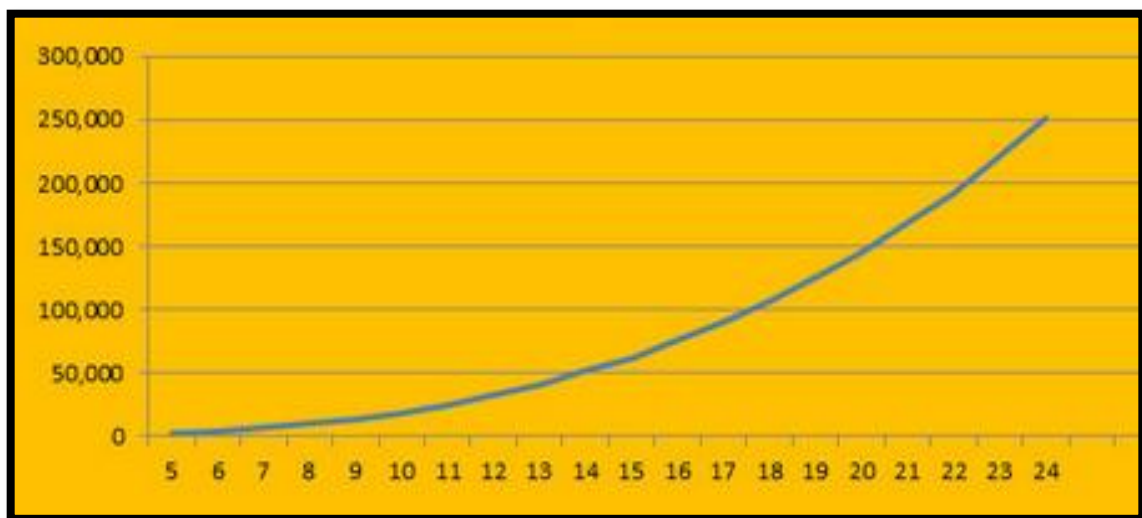
Si por razones de puntal máximo es imposible tener unas torres fijas, deberá instalarse algún tipo de sistema consistente en unas torres retráctiles. A modo de sugerencia, se podría idear un sistema de cilindros hidráulicos o neumáticos que elevaran estos aerogeneradores a una altura adecuada una vez se está en navegación.

El modelo escogido es una MagLev (Magnetic Levitation) 250 kW Vertical Axis Wind Turbine de la empresa Green Energy Solutions LLC. Se trata de un modelo que dispone de 16 alaves, suspensión magnética, direct drive (no requiere de ningún tipo de transmisión). Está fabricado con aluminio 2024 (aeronáutico) y acero inoxidable 316, y algunos componentes plásticos.





Sus dimensiones son de 2,13 metros de altura y de 2,44 metros de anchura del rotor. Su peso es de 748,43 kilogramos. A continuación, se muestra la gráfica de velocidad del aire ( en millas por hora) y potencia (vatios) proporcionada por el fabricante.



Si se producen aires de grandes velocidades, el exceso de energía generado puede utilizarse para producir más hidrógeno y así desplazar una mayor cantidad de combustible diesel. O bien, puede derivarse la electricidad hacia las baterías, si se dispone de ellas, y recargarlas para su uso posterior.

## 4.4 TUBERÍAS, JUNTAS Y SELLOS, ELEMENTOS DE CONTROL Y COMPONENTES DE SOBREPRESIÓN.

Las tuberías y los sistemas de estanqueidad deben ser compatibles durante toda la vida útil del sistema de hidrógeno. Las tuberías de acero inoxidable son las más usadas.

El hidrógeno es permeable a la mayoría de los materiales y puede tener fugas a través de cualquier brecha o poro del mínimo tamaño. Así pues, la forma preferida para hacer junta entre tramos de tubería son las uniones soldadas. Esto es debido a que una junta o sello requerirá un mantenimiento en el cual se deberán abrir las uniones para comprobar el estado, al contrario de lo que ocurre con una unión soldada.

Para controlar el flujo del gas a través del sistema se usan diversos dispositivos. Los elementos mecánicos más comunes para controlar este flujo son las válvulas, las válvulas de retención y los reguladores. Estos podrán ser controlados manualmente o remotamente mediante sistemas neumáticos o eléctricos.

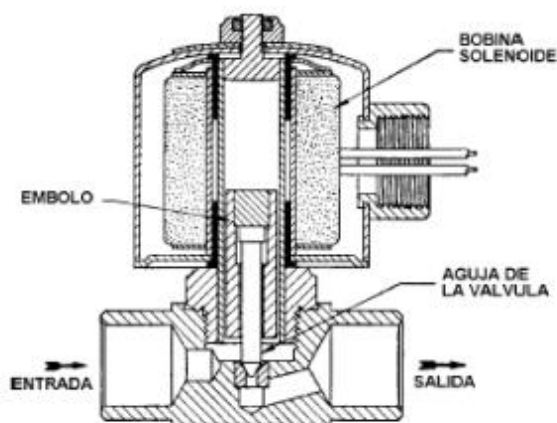


Figura 3: Válvula de Acción Directa.

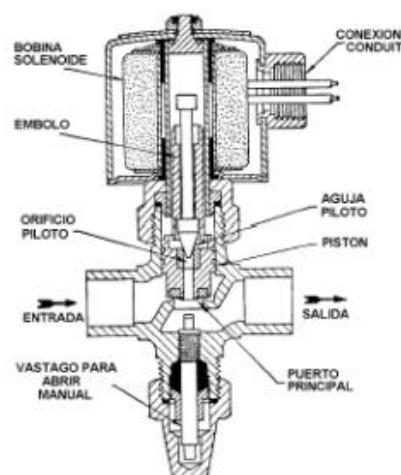


Figura 4: Válvula operada por piloto, normalmente cerrada de dos vías y pistón flotante

Los actuadores deben estar diseñados de manera que no se conviertan en fuente de ignición del hidrógeno produciendo accidentes o combustiones no deseadas (por ejemplo, la electricidad de una electroválvula no deberá ser la fuente de encendido del gas).

Las válvulas de retención evitarán que el flujo viaje en sentido contrario al deseado mientras que los reguladores controlarán la presión de los fluidos en los sistemas. Estos controles también dispondrán de manómetros, caudalímetros, indicadores de nivel, etc.

Las válvulas y sistemas de sobrepresión son muy importantes en un sistema de hidrógeno. Los sistemas para evitar esta presión suelen consistir en unas válvulas de distintas tipologías que se abren al recibir una fuerza superior a la presión de timbre. En ese momento, este componente suelta directamente el hidrógeno hacia el sistema de ventilación.

Las normas más utilizadas en el análisis de sistemas de tuberías son las normas conjuntas del American Estándar Institute y la American Society of Mechanical

Engineers ANSI/ASME B31.1, B31.3, etc. Cada uno de estos códigos recoge la experiencia de numerosas empresas especializadas, investigadores, ingenieros de proyectos e ingenieros de campo en áreas de aplicación específicas, a saber:

1. B31.1. (1989) Power Piping
2. B31.3 (1990) Chemical Plant and Petroleum Refinery Piping
3. B31.4 (1989) Liquid Transportation System for Hydrocarbons, Petroleum Gas, Andhydroys Anmonia and Alcohols
4. B31.5 (1987) Refrigeration Piping
5. B31.8 (1989) Gas Transmisión and Distribution Piping System
6. B31.9 (1988) Building Services Piping
7. B31.11 (1986) Slurry Transportation Piping System

En lo que concierne al diseño todas las normas son muy parecidas, existiendo algunas discrepancias con relación a las condiciones de diseño, al cálculo de los esfuerzos y a los factores admisibles

En la disposición y arreglo de sistemas de tubería deberán tomarse en consideración los puntos de operación y control tales como aquellos donde están instalados válvulas, bridas, instrumentos, toma-muestras y drenajes, deberán ser ubicados de modo que esas partes del sistema puedan ser operadas con mínima dificultad.

El sistema de tubería deberá ser proyectado de manera tal que cada porción del sistema pueda ser reparado o reemplazado con mínima dificultad. Deben proveerse espacios libres, como por ejemplo, en los cabezales o extremos de los intercambiadores de calor, carcasa y tubos, para permitir la remoción del haz tubular.

Deben llevarse a cabo estudios de ruta de las tuberías, para determinar el trazado económico del sistema. Existe una tendencia frecuente de parte de algunos diseñadores a prever excesiva flexibilidad en los sistemas de tuberías. Esto puede incrementar los costos de material de fabricación más de lo necesario y algunas veces puede conducir a vibraciones excesivas en el sistema.

Para algunos sistemas de tubería, la presión disponible será crítica, de modo que las pérdidas de presión por flujo debido a codos y otros accesorios en la línea deben ser minimizadas.

En el diseño de un sistema de tubería deben hacerse consideraciones sobre la posibilidad de futuras ampliaciones.

Los extremos muertos y bolsillos en las partes bajas de los sistemas de tubería deben ser evitados en lo posible. Esas partes ocasionan dificultades en el drenaje de los sistemas de tubería. Todos los extremos muertos y bolsillos en las partes bajas del sistema, así como los puntos altos, deben ser provistos de drenajes adecuados.

Donde sea posible, la tubería debe tenderse sobre soportes existentes o extendidos de soportes existentes, con el fin de reducir costos en soportes. La capacidad de carga de los soportes existentes debe ser evaluada, para asegurarse de que puede soportar la carga adicional de las tuberías nuevas.

Debe preverse la separación suficiente, entre tuberías adyacentes y entre una tubería y obstrucciones estructurales adyacentes, para tomar en cuenta la libre expansión térmica de la tubería. Las separaciones requeridas deben basarse en las máximas expansiones térmicas diferenciales aun bajo condiciones anormales.

En la siguiente tabla se muestran los materiales, tanto metálicos como no metálicos, compatibles con el hidrógeno que podrían ser utilizados para una instalación (fuente: ISO 15916)

**Table C.2 — Suitability of some selected materials for hydrogen service**

Material	GH <sub>2</sub> service	LH <sub>2</sub> service	Remarks
<b>METALS</b>			
Aluminum and its alloys	S	S	Negligibly susceptible to hydrogen embrittlement.
Copper and its alloys (such as brass, bronze, and copper-nickel)	S	S	Negligibly susceptible to hydrogen embrittlement.
Iron, cast, gray, ductile	NS	NS	Not permitted by relevant codes and standards.
Nickel and its alloys (such as Inconel and Monel)	E	E	Evaluation needed. Susceptible to hydrogen embrittlement.
Steel, austenitic stainless with >7% nickel (such as 304, 304L, 308, 316, 321, 347)	S	S	May make martensitic conversion if stressed above yield point at low temperature.
Steel, carbon (such as 1020 and 1042)	E	NS	Evaluation needed. Susceptible to hydrogen embrittlement. Too brittle for cryogenic service.
Steel, low alloy (such as 4140)	E	NS	Evaluation needed. Susceptible to hydrogen embrittlement. Too brittle for cryogenic service.
Steel, martensitic stainless (such as 410 and 440C)	E	E	Evaluation needed. Susceptible to hydrogen embrittlement.
Steel, nickel (such as 2.25, 3.5, 5, and 9% Ni)	E	NS	Ductility lost at LH <sub>2</sub> temperature
Titanium and its alloys	E	E	Evaluation needed. Susceptible to hydrogen embrittlement.
<b>NONMETALS</b>			
Asbestos impregnated with Teflon	S	S	Avoid use because of carcinogenic hazard.
Chloroprene rubber (Neoprene)	S	NS	Too brittle for cryogenic service.
Dacron	S	NS	Too brittle for cryogenic service.
Fluorocarbon rubber (Viton)	E	NS	Too brittle for cryogenic service.
Mylar	S	NS	Too brittle for cryogenic service.
Nitrile (Buna-N)	S	NS	Too brittle for cryogenic service.
Polyamides (Nylon)	S	NS	Too brittle for cryogenic service.
Polychlorotrifluorethylene (Kel-F)	S	S	
Polytetrafluorethylene (Teflon)	S	S	
NOTE 1 S: Suitable for use			
NOTE 2 NS: Not suitable for use			
NOTE 3 E: Evaluation needed to determine if the material is suitable for the use conditions.			

Como requerimientos básicos en la prevención de una atmosfera explosiva se debe aplicar una doble barrera entre el combustible gas y el ambiente. El espacio entre la primera y la segunda barrera se define en función del peligro de explosión de la zona. Para definir esta segunda zona, libre de peligros por explosión o inflamación del hidrógeno, existen dos posibilidades.

Una posibilidad es la instalación de tuberías de doble pared (tuberías concéntricas) y otra diferente son las tuberías simples, separadas mediante una pared o compartimento.

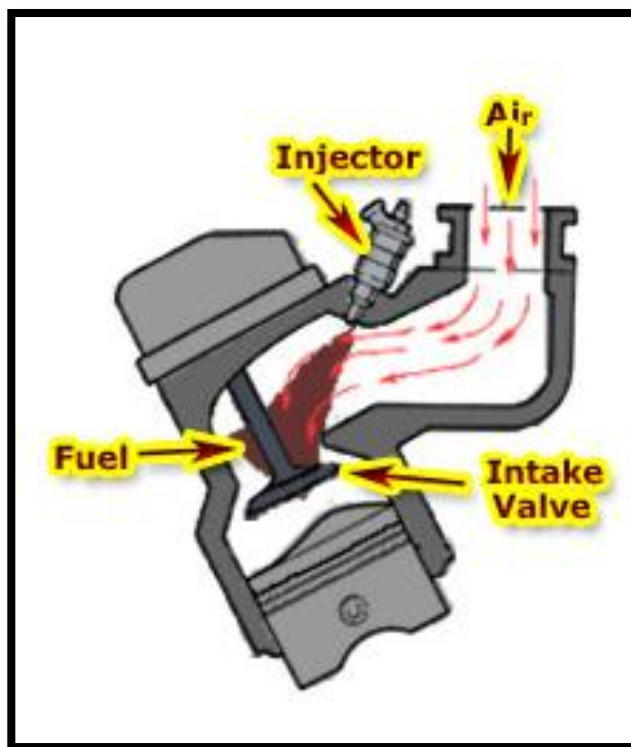
#### 4.5 INYECCIÓN DEL HIDRÓGENO.

En capítulos anteriores ya se han mencionado con más detalle las distintas maneras de introducir el combustible hidrógeno en el motor. Teniendo en cuenta sus ventajas, la manera que más rendimiento y aprovechamiento de hidrógeno proporciona es la inyección directa del hidrógeno en la cámara de combustión, mediante un inyector debidamente instalado.

Sin embargo, este tipo de inyección requiere de mayores modificaciones en el motor para funcionar, no siendo el más adecuado para maximizar la compatibilidad del sistema con el mayor número de buques.

El sistema más simple para la introducción de este hidrógeno es mediante el enriquecimiento del aire con carburación, pero se descarta debido a que a cantidades como las que se quiere introducir en el motor (5% en energía) resultan improductivas reduciendo el rendimiento térmico (reducciones de aproximadamente un 3-4% respecto a diesel inicial).

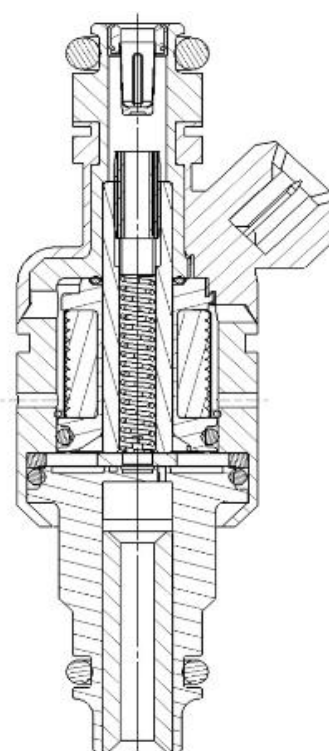
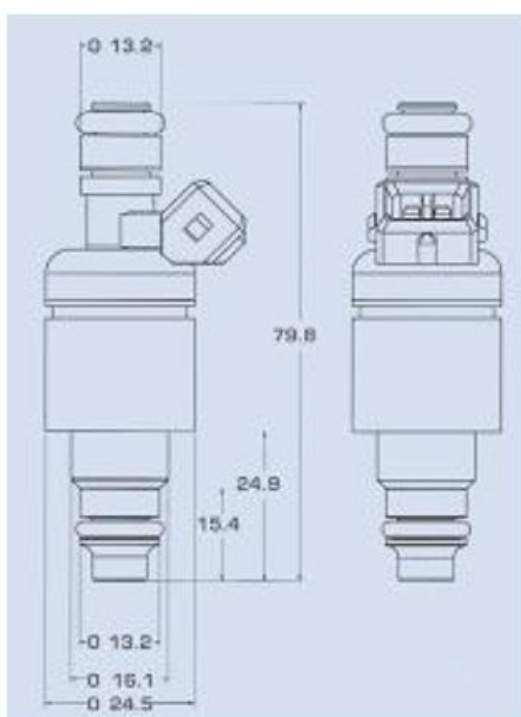
Así pues, se determina que el sistema de inyección que deberá ir instalado en el circuito de alimentación de combustible del motor será la inyección en conducto o Port Fuel Injection, consistente en colocar un inyector un poco después del colector de admisión, anterior a la válvula de admisión. Mediante este sistema está comprobado que no se producen grandes aumentos de rendimiento (no superior al 6%) pero se continúan obteniendo los beneficios medioambientales del uso del hidrógeno.



Siguiendo las referencias extraídas de la modificación del motor para la PFI realizada en un experimento del International Journal of Hydrogen Energy se instalará un inyector de hidrogeno en estado gas accionado mediante solenoide. Este inyector está instalado 13mm antes de la válvula de admisión.

La marca del inyector escogido es Quantum Technologies, concretamente el modelo 110764. Esta empresa dispone inyectores específicos para hidrógeno y gas natural comprimido. El voltaje requerido para su funcionamiento son 8- 16V y la presión de trabajo es de un rango de 103-552 kPa (1,03 - 5,52 bar).

Description	Specifications
Length	80 mm
Diameter (max)	24.5mm (excl. connector)
Flow capacity (Static) Hydrogen	3.2g/s @ 345kPa (50psi)
Flow capacity (Static) CNG	3.2g/s @ 345kPa (50psi)
Dynamic Flow Rate Hydrogen	8.5 mg/pulse @ 3.5 ms pulse width
Dynamic Flow Rate CNG	8.5 mg/pulse @ 3.5 ms pulse width
Working Pressure	140-345kPa (20-50psi)
Durability Hydrogen	150 million cycles
Durability CNG	500 million cycles
Pulse period (Frequency)	10 ms (100Hz)
Peak/Hold current levels	4/1 amps
Internal (Tip) Leakage	Max 0.50 SCCM Nitrogen @ 345 kPa
External Leakage	Max 0.05 SCCM Nitrogen @ 345 kPa





## 4.6 REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Tal como se ha comentado en capítulos anteriores, en motores donde se utiliza hidrógeno existe un mayor número de emisiones de óxidos de nitrógeno. Es por este motivo que es recomendable y se hace casi imprescindible la instalación de algún sistema para la reducción de este tipo de emisiones.

De entre los sistemas valorados anteriormente, el que más compatibilidad presenta, tanto en el tipo de instalación como en el sector marítimo es el SCR (Selective Catalytic reduction), que ya está instalado en un gran número de buques con éxito, consiguiendo muy buenos resultados.

En caso de que el buque donde se instale el sistema de alimentación de hidrógeno no tuviera ningún método de reducción de estas emisiones, sería preciso la realización de modificaciones para conseguir esta disminución de óxidos de nitrógeno, siendo la más recomendable la anteriormente expuesta.

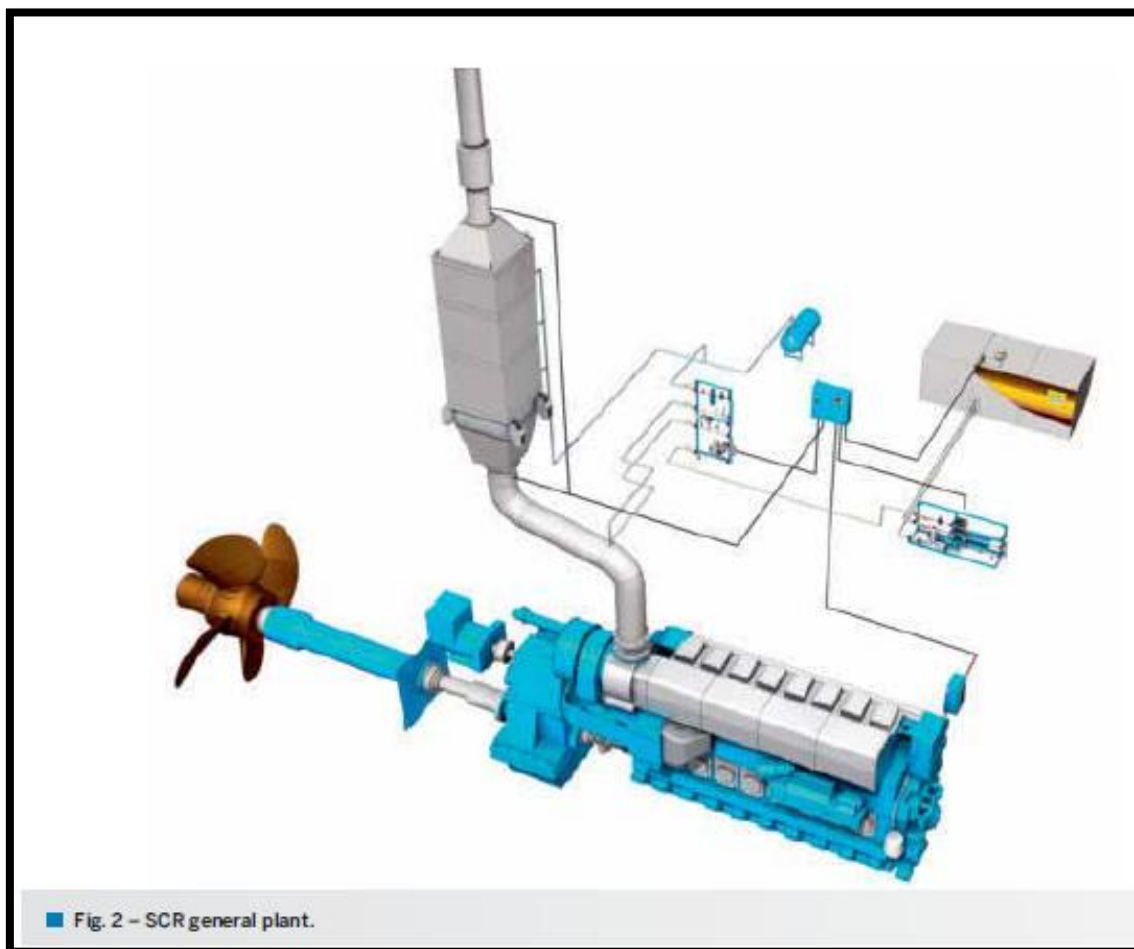
A modo de posible referencia, se puede instalar en el sistema el producto de la empresa CATERPILLAR, también fabricante de motores marinos, que ofrece como producto la instalación del SCR como “retrofit” de motores existentes. El modelo se llama CAT Selective Catalytic Reduction.

Las instalaciones que ofrece son en dos posibles modalidades, en ciclo abierto o cerrado, obteniéndose según las condiciones reducciones de NOx de hasta una 70%





Otra empresa fabricante de sistemas SCR es Wartsila. Esta ofrece sus productos en cinco tamaños diferentes, en función del tamaño de la instalación a la que tiene que adaptarse el sistema, todos ellos optimizados para aplicaciones marinas.



## 4.7 OTROS DISPOSITIVOS

Para el correcto funcionamiento de la instalación y una operación de esta de la manera más segura posible, se hacen necesarios algunos elementos auxiliares como son los sensores, filtros, o los “flame arresters”

### 4.7.1 SENSOR DE FUGAS

En el caso de que existan fugas en el interior del recinto, deberá extraerse mediante un ventilador (extractor de gases) estas de la sala donde se detecte la fuga. Para la detección de posibles fugas se instalarán sensores de detección de hidrógeno.

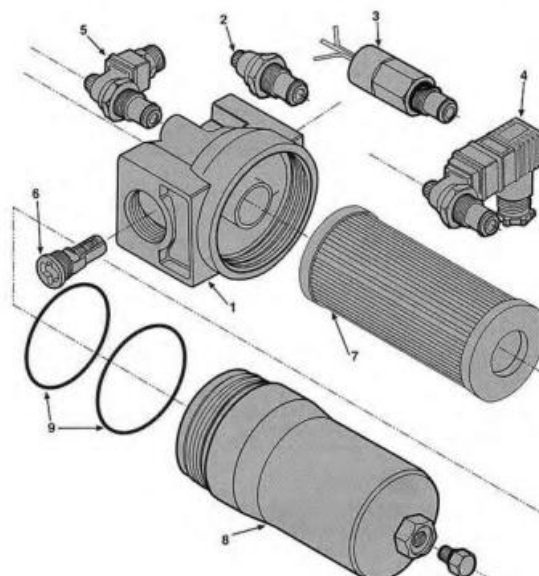
El modelo escogido para la presente instalación es de la marca J.Dittrich. Se trata del detector de hidrógeno modelo MF430-C-H2



Estos sistemas disponen de un electrolito sólido para la detección del hidrógeno, por lo que solo detectará la presencia de este gas. Su rango de medición es de 0,01 al 4% del volumen en hidrógeno. Consume una energía de 0,32W y puede trabajar de -20 a 80 grados centígrados. Sus dimensiones son de 65 x 36 x 16mm. Su salida es de 4-20mA y de 0-10V.

#### 4.7.2 FILTROS

En lo referente a filtros se instalarán dos filtros a la salida del electrolizador para evitar que alguna posible impureza viaje por el circuito pudiera incrustarse o acumularse en las tuberías.

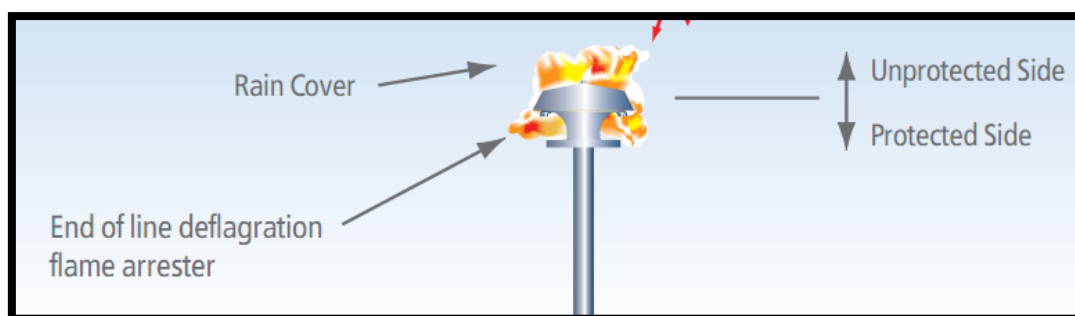


Los filtros serán de la casa Norman Filters, concretamente el modelo 3000Series. Este modelo es un modelo en forma de T, capaz de trabajar en rangos de presión de 0 a 55 bar y con flujos de 0 a 150 GPM (galons per minute), equivalentes a aproximadamente 35 metros cúbicos por hora, el caudal volumétrico al que se entregará el combustible a los motores.

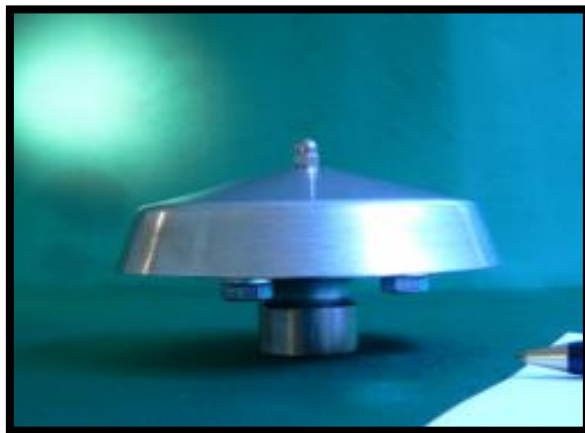
SPECIFICATIONS: 3000 Series		
<b>Materials:</b>		
Head and Bowl: Aluminum		
Indicators: Aluminum body, plastic connectors		
Bypass: Nylon		
<b>Pressure Ratings:</b>		
Maximum Allowable Operating Pressure (MAOP): 1000 psi (69 bar)		
Rated Fatigue Pressure: 800 psi (55.2 bar)		
Design Safety Factor: 2.5:1		
<b>Operating Temperatures:</b>		
Buna: -40°F (-40°C) to 225°F (107°C)		
Fluorocarbon: -15°F (-26°C) to 275°F (135°C)		
<b>Element Collapse Rating:</b>		
Standard: 150 psi (10.3 bar)		
<b>Element Condition Indicators:</b>		
Visual 360° green/red auto reset		
Electrical/Visual		
5A @ 240VAC, 3A @ 28VDC		
		
Electrical-Heavy Duty		
.25A(resistive) MAX 5 watts		
12 to 28 VDC & 110 to 175 VAC		
<b>Color code:</b> White (common), Black (normally open), Blue (normally closed)		
<b>Weights (approximate):</b>		
<b>Model</b>	<b>Single length</b>	<b>Double length</b>
30LF	2.5 lb.	3.5 lb.
30MF	4.5 lb.	5.5 lb.
30HF	12.4 lb.	15.2 lb.

#### 4.7.3 “FLAME ARRESTERS”

Estos dispositivos son un elemento de seguridad que se instala en ambientes con alto índice de peligrosidad por inflamabilidad o explosión. Estos sistemas existen en diversas modalidades, ya sea para su instalación en conducto, al final de una tubería de ventilación o en tanques que contengan productos peligrosos.



En la presente instalación se aplicarán estos flame arresters al final de las tuberías que den a los conductos de ventilación, para que en caso de producirse alguna fuente de llama en sus cercanías y exista una fuga de hidrógeno simultáneamente el fuego no pueda avanzar.




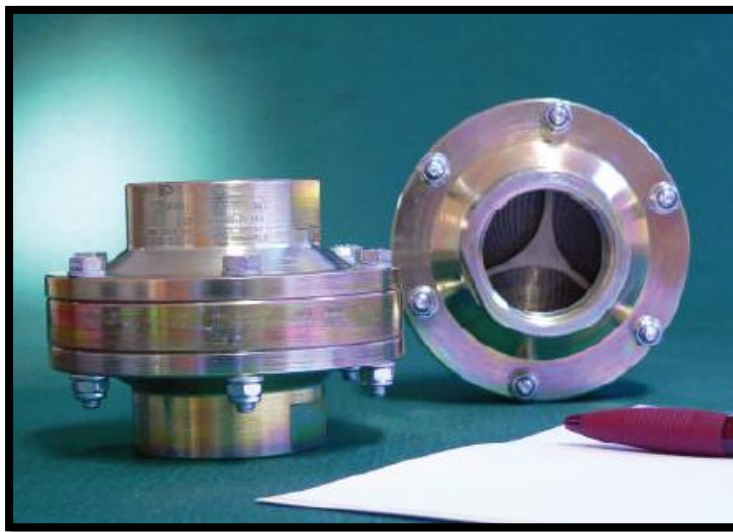
El modelo escogido es el 1008-0007-00 de la marca Flammer.

<b>End of line deflagration flame arrester</b>	<b>: 1008-0007-00</b>
<b>EC type examination certificate no.</b>	<b>: IBExU 09 ATEX 2022 X</b>
<b>Germanische Lloyd certificate no.</b>	<b>: 19 406 – 11 HH</b>
<b>Standard gap (MESG)</b>	<b>: <math>\geq 0.50</math> mm</b>
<b>Explosion group</b>	<b>: <math>\text{Ex}</math> G IIB</b>
<b>Thread connection</b>	<b>: G1" ISO 228-1 internal</b>
<b>Height</b>	<b>: 91 mm</b>
<b>Diameter</b>	<b>: 150 mm</b>
<b>Weight</b>	<b>: 1.20 kg</b>

Además, se instalará otro elemento de este tipo en el conducto, justo antes de los motores, para evitar que en caso retorno de la llama esta pueda viajar por las tuberías.

El modelo para evitar el paso de la llama en la tubería será el 1003-0011-25 de la misma marca que el anterior.

<b>Inline deflagration flame arrester</b>	<b>: 1003-0011-25</b>
<b>EC design test certificate</b>	<b>: IBExU 09 ATEX 2103 X</b>
<b>Standard Gap (MESG)</b>	<b>: &gt; 0.90 mm</b>
<b>Explosion Group</b>	<b>:  G IIA</b>
<b>Direction of application</b>	<b>: Bi-directional</b>
<b>Thread</b>	<b>: G 1 1/4" (BSP) ISO228-1 internal</b>
<b>Length</b>	<b>: 82 mm</b>
<b>Weight</b>	<b>: 2.20 kg</b>



## CONCLUSIÓN

---

Debido a la gran dependencia de la sociedad actual al petróleo y a otros combustibles fósiles para todo tipo de productos y al consumo a gran escala de estos como combustible principal para transporte y generación de electricidad, se han producido graves alteraciones en el medio ambiente e incluso en la economía mundial.

A causa de estos efectos sobre el medio ambiente y el cada vez más cercano pico o agotamiento del petróleo se hace necesario que tanto científicos como ingenieros investiguen nuevas fuentes de energía renovables y alternativas.

Una de ellas es el hidrógeno que, aunque aún está en fase de desarrollo, parece ser uno de los vectores energéticos del futuro. Entre sus principales ventajas está su gran abundancia en el planeta, siempre combinado con otros elementos, que evitaría o reduciría en gran medida los monopolios de las empresas petrolíferas. Asimismo, mediante procesos como la electrólisis es relativamente fácil su generación, obteniéndose de manera muy limpia.

Esto coloca al hidrógeno en un sitio privilegiado junto a otras energías renovables como por ejemplo la solar o la eólica. Asimismo, este no depende directamente de la meteorología del lugar siendo posible utilizar al hidrógeno como almacén de los excedentes de energía eléctrica en los momentos de menor consumo.

Ahora bien, si finalmente el sector energético se dirige hacia el hidrógeno lo hará de manera gradual y los avances no irán en una única dirección (pilas de combustible, motores de combustión de hidrógeno, etc.), haciendo necesaria una adaptación lenta y progresiva de las diferentes técnicas ya existentes, que funcionarán como puente entre las tecnologías presentes y las futuras.

Una de las tecnologías que se deberán adaptar son los motores de combustión interna, tanto de encendido por chispa como de compresión, en los que muchas empresas invertirán grandes cantidades de dinero para su instalación, y de los cuales aún no habrían recibido la amortización suficiente para una substitución o quizá no decidan tomar demasiados riesgos llegado el momento del cambio energético.

Muchas razones hacen pensar en la combustión de hidrógeno e hidrocarburos de manera conjunta en el motor como una solución factible. Una de ellas es el alto poder calorífico del hidrógeno, que puede desplazar una fracción de combustible fósil, además de poder contribuir potencialmente en la reducción de emisiones de dichos motores.

Teniendo en cuenta la cantidad de estudios publicados y los que seguramente se estén llevando a cabo, estos resultados no son del todo negativos en motores de combustible dual de Hidrógeno y Diesel.

Dependiendo del porcentaje se consiguen importantes reducciones de las emisiones, sobretodo de los humos, hidrocarburos, monóxido y dióxido de carbono. A cantidades del 65 al 85% de hidrógeno se producen los mejores resultados, en que descienden drásticamente todas las emisiones (incluso NOx) y aumenta el rendimiento térmico de forma muy acentuada.

Aunque esto en laboratorio parece una realidad muy cercana, en la actualidad existe un bajo rendimiento en la producción de hidrógeno mediante energías renovables, lo que dificulta obtener cantidades suficientes como para desplazar tal fracción de carburante.

Así pues, a priori se deberá instalar una opción más modesta que funcionará mediante la introducción de pequeñas cantidades de hidrógeno (5%-15%) para reducir las emisiones, produciendo un ligero, o a veces nulo, aumento de rendimiento térmico, pero obteniendo resultados medioambientales muy positivos, excepto en las emisiones de óxidos de nitrógeno.

La otra desventaja importante, tal como se ha mencionado anteriormente, de la introducción de hidrógeno en el motor diesel son las emisiones de NOx. Éstas suelen aumentar de manera importante con porcentajes del 15% hasta el 65% de hidrógeno.

Estas emisiones, sin embargo, se pueden reducir mediante diferentes técnicas. Los métodos considerados adecuados para la reducción de este tipo de contaminantes son principalmente cuatro: la introducción de terceras sustancias como dietiléter, el reajuste de los componentes electrónicos de inyección de carburante al motor, la recirculación de los gases de escape y la reducción catalítica selectiva, este último considerado uno con los resultados más positivos.

Finalmente se puede considerar, aún y sus ventajas, al sistema dual hidrógeno/diesel un sistema que no es capaz de ofrecer de modo inmediato los resultados suficientes como para valorar la inversión en una instalación de este tipo.

El sistema se presenta recomendable de cara a un futuro medianamente próximo, en el que haya un endurecimiento de las leyes contra emisiones o incluso si se producen suficientes avances en tecnologías electrolíticas como para obtener cantidades importantes de hidrógeno a rendimientos apropiados, convirtiendo a estas infraestructuras una forma simple y útil para el “retrofit” de los motores existentes.

Además, nunca se debe considerar a los motores duales hidrógeno/diesel como única línea a seguir para la mejora de los motores ya fabricados, ni tampoco al hidrógeno como única fuente alternativa y limpia, sino que se deben investigar el máximo número de posibilidades hasta encontrar varias soluciones, para así poder adaptarlas a los distintos medios o infraestructuras, encontrando la que sea óptima para cada caso, hasta la total independencia del petróleo.



## REFERENCIAS

---

*“Emissions and Total energy consumption of a multycylinder piston engine running on a gasoline and hydrogen-gasoline mixture”.* - John F. Cassidy - National Aeronautics and Space Administration. Washington DC 1977

*“Electronic fuel injection techniques for hydrogen powered I.C engines.”* – C.A Maccarley and W.D Van Vorst. School of engineering and applied science, university of California. Los Angeles 1979

*“Reduction of soot in diesel combustion with hydrogen and different H/C gaseous fuels.”* Varde KS, Varde LK. 5<sup>th</sup> World Hydrogen Energy, Toronto. 1984

*“Hydrogen combustion under diesel engine conditions.”*- Naber JD, Siebers DL. International Journal of Hydrogen Energy. 1998

*“Hydrogen combustion and exhaust emissions ignited with diesel oil in dual fuel engine”* -Tomita E, Kawahara N, Piao Z, Fujita S. SAE Paper. 2001

*Hydrogen Futures: Toward a sustainable energy system.* Seth Dunn. Worldwatch Institute. Washington D.C 2001

*“The optimized mixture formation for hydrogen fuelled engine.”* – Yi HS, Min K, Kim ES. International Journal of Hydrogen Energy. 2001

*La economía del Hidrógeno: La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra.* Jeremy Rifkin. Ed. Paidós. Barcelona 2002

*“Generación de hidrógeno por microorganismos: ¿realidad o mito?”* - Idania Valdez-Vazquez, Jorge A. Acevedo-Benítez, Héctor M. Poggi-Varaldo . CINVESTAV 2004

*“El hidrógeno, combustible del futuro.”* – Luis Gutierrez Jodra. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales 2005

*“Global Climate and Health: Recent Findings and Future Steps”* Kovats, R.S. y Haines, A. Canadian Medical Association Journal 2005

*Introducción a la refinación del petróleo : su historia, la tecnología y su desarrollo, los productos y sus mercados, combustibles alternativos, su economía.* - René A. Dubois. - Ed.Eudeba. Buenos Aires 2006

*“An experimental investigation on hydrogen as a dual fuel for diesel engine system with exhaust gas recirculation technique”.* N.Saravanan, G.Nagarajan, C. Dhanasekaran, K.M Kalaiselvan. Renewable Energy. 2007

*“El hidrógeno como vector energético”* - José Ignacio Linares Hurtado, Beatriz Yolanda Moratilla Soria. Anales de Mecánica y electricidad 2007

*El Hidrógeno, Fundamento de un futuro equilibrado.* Mario Aguer Hortal. Ángel L. Miranda Barreras. Ed. Diaz de Santos. Madrid 2007

*“Experimental investigation of hydrogen port fuel injection in DI diesel engine”*. - N.Saravanan, G.Nagarajan, C. Dhanasekaran, K.M Kalaiselvan - International Journal of hydrogen energy. Chennai, India 2007

*“ Partially premixed charge compression ignition engine with on-board H<sub>2</sub> production by exhaust gas fuel reforming of diesel and biodiesel.”* – Tsolakis A., Megaritis A. International Journal of Hydrogen Energy. 2007

*“Combustion analysis on a DI diesel engine with hydrogen in dual fuel mode”*. N.Saravanan, G.Nagarajan, G. Sanjay, C. Dhanasekaran, K.M Kalaiselvan. Fuel. 2008

*“Investigation of a hydrogen-assisted combustion system for a light-duty diesel vehicle.”* – Matthew G. Shirk, Thomas P. McGuire, Gary L. Neal, Daniel C. Haworth. International Journal of hydrogen energy. 2008

*“An insight on hydrogen fuel injection techniques with SCR system for NO<sub>x</sub> reduction in a hydrogen-disel dual fuel engine.* “N.Saravan, G.Nagarajan. International Journal of Hydrogen energy. Chennai, India 2009

Hidrógeno. Aplicación en Motores de Combustión Interna. – Marc Fàbrega Ramos Facultad de Náutica de Barcelona. 2009

*“Hydrogen assisted diesel combustion.”* – Gregory K. Lilik , Hedan Zhang, José Martin Herreros, Daniel C. Haworth, André L. Boehman. International Journal of hydrogen energy. 2009

*“Hydrogen-fueled internal combustion engines”*. – Sebastian Verhelst, Thomas Wallner. Progress in Energy and Combustion Science. 2009

*“Performance and emission Studies on port injection of hydrogen with varied flow rates with Diesel as an ignition source”*. N. Saravanan, G. Nagarajan. Applied Energy. 2009

*“ Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications.”* – Kai Zeng, Dongke Zhang. Progress in Energy And Combustion Science. 2009

*“Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET.”*, Yu Bo, Zhang Wenqiang, Xu Jingming, Chen Jing. International Journal of Hydrogen Energy. 2009

Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de co<sub>2</sub>: Algunos posibles escenarios futuros De emisiones - Stéphane Salaet Fernández / Jordi Roca Jusmet. Universidad de Barcelona 2010

*“Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production.”* – Hoycheng Zhang, Guoxing Lin, Jincan Chen. International Journal of hydrogen energy. 2010

*“Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode.”* – P.K. Dubey, A.S.K. Sinha, S. Talapatra, N. Koratkar, P. M. Ajayan, O.N. Srivastava. International Journal of Hydrogen Energy. 2010

*“Photovoltaic- assisted alkaline water electrolysis: Basic principles.”* – A. Djafour, M. Matoug, H. Bouras, B. Bouchekima, M.S. Aida, B. Azoui. International Journal of hydrogen energy. 2010

Efectos medioambientales del uso de los combustibles fósiles – Enciclopedia Encarta.

## ENLACES

---

[www.google.com](http://www.google.com) – Buscador

[www.wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com) – Buscador

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) – Artículos técnicos.

[www.elsevier.com](http://www.elsevier.com) – Portal con literatura y artículos científicos

[www.springerlink.com](http://www.springerlink.com) – Libros y artículos

[www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com) - Enciclopedia para conceptos generales.

[www.aeh2.org](http://www.aeh2.org) – Asociación Española del Hidrógeno

[www.ach2.org](http://www.ach2.org) – Asociación Catalana del Hidrógeno

[www.eihp.org](http://www.eihp.org) – European integrated hydrogen Project

[www.icaem.es](http://www.icaem.es) – Insituto Catalán de la Energía

[www.hydrogen.org](http://www.hydrogen.org) – Página web relacionada con el hidrógeno.

[www.hfeurope.org](http://www.hfeurope.org) – Plataforma Europea del hidrógeno.

<http://www.eia.gov/> - Administración de información de Energía de estados unidos.

<http://www.eere.energy.gov/> - Departamento estadounidense de la energía.

## NORMATIVAS

---

ISO 14687 Hidrógeno combustible. Especificación de producto.

ISO/TR 15916 Consideraciones Básicas para la seguridad en sistemas de hidrógeno.

ISO TC 197 Hidrógeno

HCSCC (Hydrogen Codes & Standards Coordinating Comitee)